

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**О. В. КОНДРАЩЕНКО**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**  
з курсу

**«КОРОЗІЯ І ЗАХИСТ**  
**БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА КОНСТРУКЦІЙ»**

*(для студентів 5 курсу всіх форм навчання і слухачів другої вищої освіти  
освітньо-кваліфікаційного рівня спеціаліст, магістр  
за спеціальністю «Промислове та цивільне будівництво»)*

**Харків**  
**ХНУМГ ім. О. М. Бекетова**  
**2016**

**Кондращенко О. В.** Конспект лекцій з курсу «Корозія та захист будівельних матеріалів та конструкцій» (для студентів 5 курсу усіх форм навчання і слухачів другої вищої освіти освітньо-кваліфікаційного рівня спеціаліст, магістр за спеціальністю «Промислове та цивільне будівництво») / О. В. Кондращенко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016. – 85 с.

Автор О. В. Кондращенко

Рецензент канд. техн. наук, доц. О. М. Болотських

*Рекомендовано кафедрою технології будівельного виробництва та будівельних матеріалів, протокол засідання № 2 від 14.10.2010 р.*

© О. В. Кондращенко, 2016

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016

## ЗМІСТ

<b>Лекція 1</b>	<b>ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ – ШЛЯХ ДО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....</b>	<b>5</b>
1.1	<i>Мета і завдання дисципліни.....</i>	5
1.2	<i>Способи забезпечення довговічності будівельних матеріалів.....</i>	5
<b>Лекція 2</b>	<b>ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ СЕРЕДОВИЩ.....</b>	<b>11</b>
2.1	<i>Природні рідкі середовища.....</i>	11
2.2	<i>Промислові й стічні води.....</i>	15
2.3	<i>Газоповітряні середовища та аерозолі.....</i>	17
2.4	<i>Тверді агресивні середовища.....</i>	18
<b>Лекція 3</b>	<b>КОРОЗІЯ МІНЕРАЛЬНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ.....</b>	<b>19</b>
3.1	<i>Класифікація факторів, що призводять до руйнування мінеральні будівельні матеріали .....</i>	19
3.2	<i>Класифікація мінеральних матеріалів залежно від їх поведінки в агресивних середовищах.....</i>	19
3.3	<i>Механізм процесів корозії мінеральних будівельних матеріалів і способи антикорозійного захисту .....</i>	21
<b>Лекція 4</b>	<b>ФІЗИЧНА І ФІЗИКО-ХІМІЧНА КОРОЗІЯ БЕТОНУ. ЗАСОБИ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ.....</b>	<b>27</b>
4.1	<i>Температурні деформації бетону.....</i>	27
4.2	<i>Морозне руйнування бетону.....</i>	27
4.3	<i>Корозія від впливу солей.....</i>	29
4.4	<i>Механічний знос.....</i>	30
4.5	<i>Вплив осмотичних явищ на руйнування бетону.....</i>	30
<b>Лекція 5</b>	<b>ХІМІЧНА КОРОЗІЯ БЕТОНУ ТА СПОСОБИ ЗАХИСТУ ВІД НЕЇ.....</b>	<b>32</b>
5.1	<i>Корозія бетону першого виду.....</i>	32
5.2	<i>Корозія бетонів другого виду.....</i>	33
5.2.1	<i>Корозія в мінеральних кислотах.....</i>	33
5.2.2	<i>Корозія в середовищі солей–коагулянтів.....</i>	36
5.2.3	<i>Корозія в органічних кислотах .....</i>	36
5.2.4	<i>Магnezіальна корозія.....</i>	38
5.2.5	<i>Корозія в лужних середовищах .....</i>	39

<b>Лекція 6</b>	<b>ХІМІЧНА КОРОЗІЯ БЕТОНУ ТРЕТЬОГО ВИДУ ТА ЗАХИСТ ВІД НЕЇ.....</b>	<b>40</b>
6.1	<i>Сульфатна корозія.....</i>	40
6.2	<i>Корозія в розчинах солей.....</i>	42
6.3	<i>Газова корозія бетону.....</i>	43
<b>Лекція 7</b>	<b>ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ ЗАЛІЗОБЕТОНУ.....</b>	<b>46</b>
7.1	<i>Протікання корозійних процесів залізобетону за електрохімічним механізмом .....</i>	46
7.2	<i>Поводження арматури в залізобетоні та способи її пасивації...</i>	47
7.3	<i>Електрокорозія залізобетону та способи захисту.....</i>	51
<b>Лекція 8</b>	<b>КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ.....</b>	<b>53</b>
8.1	<i>Характеристика металів і сплавів як об'єктів корозії.....</i>	53
8.2	<i>Класифікація видів корозії металів.....</i>	54
8.2.1	<i>Хімічна корозія металів.....</i>	54
8.2.2	<i>Електрохімічна корозія металів .....</i>	57
<b>Лекція 9</b>	<b>БІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....</b>	<b>68</b>
9.1	<i>Біокорозія металів.....</i>	68
9.2	<i>Мікробіологічна корозія бетону.....</i>	69
9.3	<i>Біокорозія органічних будівельних матеріалів:.....</i>	77
9.3.1	<i>Біокорозія полімерних матеріалів .....</i>	77
9.3.2	<i>Біокорозія лакофарбових матеріалів .....</i>	77
9.3.3	<i>Біокорозія деревини.....</i>	78
	<i>Теми для самостійної роботи.....</i>	83
	<b>Список джерел.....</b>	<b>84</b>

# ЛЕКЦІЯ 1

## ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ – ШЛЯХ ДО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОВГОВІЧНОСТІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

### ***1.1 Мета і завдання дисципліни***

Дисципліна «Корозія і захист будівельних матеріалів та конструкцій» ставить за мету підвищення освітньо-кваліфікаційного рівня студентів усіх будівельних спеціальностей і вирішує наступні завдання:

- надати систематизовані сучасні уявлення про причини виникнення різних видів корозії будівельних матеріалів, що експлуатуються у складних умовах і про механізм протікання корозійних процесів;
- навчити оцінювати ступінь агресивності експлуатаційних середовищ з метою грамотного вибору способів первинного й другорядного захисту конструкцій, будівель та споруд від корозії;
- прищепити студентам навички застосування нормативних документів, що регламентують оцінку агресивності середовищ по відношенню до конструкційних матеріалів, вибір матеріалів для конкретних умов експлуатації і грамотне піклування про конструкції протягом всього періоду їх експлуатації.

Лекційний курс «Корозія і захист будівельних матеріалів та конструкцій» побудовано з урахуванням взаємозв'язку фізико-хімічних процесів, що призводять до змін у структурі будівельних матеріалів під впливом агресивних факторів довкілля, з довговічністю та надійністю будівельних матеріалів і конструкцій. У ньому докладно розглядається механізм фізичної, хімічної, електрохімічної, електричної та біологічної корозії будівельних матеріалів і конструкцій. Показано вплив агресивних корозійних середовищ на стійкість і довговічність будівельних виробів. Особлива увага приділяється поведінці бетонних, залізобетонних і металоконструкцій. Дається опис методів проведення антикорозійних робіт. Відмічаються перспективні сучасні напрями захисту будівельних конструкцій в агресивних середовищах. Лекційний курс закріплюється проведенням практичних занять або лабораторних робіт і самостійною роботою студентів.

### ***1.2 Способи забезпечення довговічності будівельних матеріалів***

В багатьох галузях промисловості у технологічних процесах використовуються і видаляються хімічні активні речовини, які руйнують будівельні вироби та конструкції. Тому, коли при проектуванні будівель та споруд не передбачити, а під час будування не забезпечити необхідні заходи захисту конструкцій, можливо їх передчасне руйнування – корозія.

Термін «корозія» означає процес швидкого або повільного руйнування будівельних матеріалів та конструкцій внаслідок їх взаємодії з довкіллям при наявності хімічної, електрохімічної, біохімічної та інших видів агресії. Корозія

завдає народному господарству величезних збитків. Часто через корозійне пошкодження доводиться замінювати окремий вузол чи навіть всю конструкцію. До того ж сам ремонт конструкції чи її частини, як правило, є дорогим заходом через великі витрати праці і застосування дефіцитних матеріалів. Коли ж врахувати також витрати, пов'язані з втратами виробництва в період ремонту й аварійних зупинок, то стає зрозумілим, що корозійні процеси заподіюють дуже великі збитки як окремим підприємствам, так і всьому господарчому комплексу країни. Тому захист будівельних конструкцій від корозії є однією з головних і важливих проблем у вирішенні питань забезпечення довговічності будівель і споруд, а також економії матеріальних ресурсів і безпечної роботи підприємств.

На сьогоднішній день вже накопичений великий науковий потенціал, розроблені основи теорії корозії бетону й арматури, способи забезпечення корозійної стійкості залізобетонних конструкцій в агресивних середовищах. Дослідниками встановлено, що корозія протікає відповідно до законів кінетики можливих термодинамічних реакцій і призводить до зниження вільної енергії матеріалу, в результаті чого утворюються більш стійкі в термодинамічному відношенні сполуки. Ці розробки доповнюють і широко використовують у практиці будівництва.

Також треба враховувати, що сучасні технології промисловості будівельних матеріалів активно використовують відходи виробництва, такі як золи, шлаки, золошлакові суміші тощо для виготовлення безцементних в'язучих і в'язучих зі зниженим вмістом клінкеру, що спонукає до необхідності вирішувати питання довговічності бетонних і залізобетонних конструкцій навіть при експлуатації в звичайних атмосферних умовах (житлові, адміністративні будівлі тощо).

Підвищення надійності й корозійної стійкості будівельних конструкцій в агресивних середовищах може бути досягнуто створенням корозійностійких будівельних матеріалів нового покоління з використанням економічних заводських технологій і нових видів арматурних сталей високої надійності, що дозволить забезпечити економію металу на 20-40 %. Створення якісних і довговічних конструкцій охоплює кілька важливих наукових напрямів:

1) дослідження стійкості арматури залізобетону, сталевих зв'язок і бетону на нових в'язучих. Розробка заходів забезпечення довговічності залізобетонних конструкцій при одночасному впливі агресивного середовища і навантаження;

2) розробка бетонних і залізобетонних конструкцій високої довговічності, корозійної стійкості й стійкості при біологічній корозії, що виготовляються за економічними технологіями з використанням відходів промисловості і сільського господарства. При цьому необхідно приділяти увагу вивченню:

- процесів внутрішньої корозії бетону при використанні місцевих сировинних матеріалів з підвищеним вмістом шкідливих домішок;

- оптимальних технологічних параметрів виготовлення нових видів високоміцних арматурних сталей, розробці захисних покриттів по арматурі і технології їхнього нанесення;

- нових видів захисних матеріалів з використанням вітчизняної сировини, критеріїв і методів оцінки їхньої довговічності;

- хімічних способів видалення продуктів корозії з поверхні арматури і корозійностійких складів для ремонту експлуатованих конструкцій;

3) розробка і впровадження методів контролю параметрів якості і довговічності будівельної продукції на заводах, що їх виготовляють.

Основними причинами пошкоджень конструкційних елементів і самих матеріалів є корозійні процеси, що розвиваються в результаті несприятливого впливу навколишнього середовища. Так, більшість шляхопроводів, мостів та дорожні покриття руйнуються через застосування протижеледних реагентів, також негативний вплив мають викиди в атмосферу двигунами автотранспорту та промисловими підприємствами до яких входять оксиди азоту, сірчані та інші гази. Щорічні аварійні обвали комунальних тунелів, особливо колекторів стічних вод відбуваються в першу чергу внаслідок газової корозії металевих і залізобетонних елементів. Такі пошкодження мають місце на найдовших міських колекторах. Останнім часом поширилося ураження конструкцій цвілевими грибами, що за даними санітарних лікарів і екологів несприятливо позначається на здоров'ї людей, особливо дітей. Велику неприємність завдають будівельникам висоли на цегельних і бетонних конструкціях житлових і цивільних будинків і споруд.

За даними натурних обстежень, аналізу проектних матеріалів і експертної оцінки фахівців встановлено, що агресивному впливу піддаються в різних галузях народного господарства від 15 до 75 % будівельних конструкцій будинків і споруд. Крім того, в останні роки почалося активне впровадження в практику будівництва нових видів ефективних в'язучих, хімічних добавок, нових видів арматурних сталей, що істотно впливає на властивості конструкцій та їх довговічність.

Новою тенденцією архітектурних рішень є зниження маси будинків за рахунок зменшення товщини будівельних конструкцій, що сприяє архітектурній виразності, відкриває шлях новим видам конструкцій, але робить їх ще більш уразливими для корозії. Результатом цього є руйнування виробів навіть протягом одного року, а іноді під час зведення будівельного об'єкту до моменту здачі його в експлуатацію. Причиною, як правило, є низька якість самих матеріалів, що пов'язано з низькою культурою виробництва та експлуатації. Щоб уникнути таких наслідків треба підвищувати якість виробів при їх виготовленні, а вибір будівельних матеріалів і конструкцій та засобів їх захисту треба здійснювати відповідно від проектного терміну експлуатації будівлі.

Серед загальних вимог до бетонних і залізобетонних конструкцій на першому місці є їх довговічність, яка повинна задовольняти вимогам безпеки й експлуатаційної придатності з належним ступенем надійності протягом заданого терміну служби при різних видах впливу, таких як навантаження, кліматичні й технологічні фактори, поперемінне заморожування і відтавання, агресивний вплив тощо.

Основними методами забезпечення довговічності на стадії проектування є гарантія забезпечення мінімальної товщини захисного шару й обмеження ширини розкриття тріщин. Також важливо врахувати таке поняття, як «критичний стан», який включає значущість конструкції з погляду забезпечення її несучої здатності, складність ремонту або заміни і наслідки, що можуть виникнути при виході її з ладу. Очевидно, що для практичної реалізації такого підходу необхідно накопичувати та аналізувати велику статистичну інформацію.

Сучасні європейські норми проектування залізобетонних конструкцій включають аналіз впливів, поділяючи їх на впливи довкілля, хімічні, фізичні і непрямі впливи, розрахунок довговічності, вимоги до захисного шару, до матеріалів, провадження робіт і до якості їх виконання. При проектуванні призначення необхідної довговічності конструкції або споруди визначається замовником. Для тимчасових і унікальних споруд і будівель, що піддаються надзвичайному або незвичайному впливу, необхідний рівень довговічності повинен розглядатися на стадії проектування, але можуть знадобитися зміни в заходах, що рекомендуються, з урахуванням прямого або непрямого впливу.

Хімічний вплив може виникати внаслідок експлуатації споруди, наприклад, яка використовується для зберігання рідини і т.п.); впливу довкілля; взаємодії з багатьма хімікаліями в газоподібному або рідкому стані, найчастіше розчинів кислот і сульфатних солей; вмісту хлоридів у складі бетону; реакцій між складовими бетону, наприклад, реакції луговмісних заповнювачів.

Фізичний вплив відбувається внаслідок дії сил тертя, впливу заморожування і відтавання, водопоглинання.

Непрямі впливи виникають унаслідок деформацій конструкції в цілому, окремих несучих або конструктивних елементів, викликаних навантаженнями, температурою, повзучістю, усадкою, мікротріщинами і т.д.

Забезпечення довговічності створюється шляхом:

- використання конструктивних форм, що потребують мінімального водоцементного відношення і води замішування;
- надання конструкціям або деталям розміру і форми, що забезпечують гарний водовідвід і відсутність застою води та тріщин, через які могла б просочуватися вода.

Для одержання бетонів підвищеної довговічності треба забезпечити високу щільність і якість цементного каменю або твердої фази, що можливо за



рахунок гідратації цементу разом з модифікаторами структури і додатковими компонентами і збереження резерву непрогідратованого цементу для усунення випадкових дефектів, що можуть виникнути при впливі зовнішніх факторів у період тривалої експлуатації. Якість цементного каменю і його здатність пристосовуватися до зовнішніх і внутрішніх впливів визначається не тільки його щільністю, але і розмірами зерен та міжзерновою пустотністю. Відповідно для бетонів підвищеної довговічності варто застосовувати цементи з високою питомою поверхнею з модифікаторами, що перешкоджають агрегації часток у водному середовищі. Такі цементи сприяють більш ефективному використанню суперпластифікаторів, що дозволяє одержувати бетонні суміші з гранично низьким В/Ц і найвищою щільністю твердої фази. При цьому необхідно враховувати всі вимоги до цементів, які висувають для звичайного бетону з гарантованою морозостійкістю. Спільне використання тонкодисперсних цементів і суперпластифікаторів забезпечує одержання більш тонкодисперсних новоутворень і в цілому дуже дрібнокристалічної структури цементного каменю, чому також сприяє правильний підбір мінералогічного складу цементу.

Істотний вплив на структуру бетону мають тонкодисперсні наповнювачі. Їх можна умовно поділити на дві групи:

- наповнювачі-розріджувачі цементу (мелені шлаки, золи та інші);
- ультратонкі наповнювачі.

Введення ультратонких наповнювачів дозволяє одержувати досить щільні й довговічні бетони при трохи підвищених В/Ц і гарантує стійкість бетону у випадках, коли зовнішній негативний вплив починається раніше, ніж цементний камінь достатньо прогідратує і бетон стане досить щільним. Наповнювачі-розріджувачі використовують як регулятори міцності бетону, вони одночасно сприяють поглибленню гідратації цементу, що дозволяє впливати на структуроутворення бетону й у ряді випадків запобігати виникненню дефектів, що зменшує небезпеку тріщиноутворення.

Значний вплив на показники довговічності справляє і заповнювач. Крім відомих вимог до заповнювачів для бетонів, що експлуатуються в різних умовах, доцільно обмежувати розмір зерен заповнювача 10-20 мм або застосовувати дрібнозернисті бетони. Великий заповнювач зменшує опірність бетону руйнуванню втомі при поперемінному впливі морозу і відтаванні та інших факторів, що викликають неоднорідне поле внутрішніх напружень і температуро-вологісні градієнти й деформації.

Отже, підводячи підсумок вищесказаному, слід зазначити, що довговічність бетонних конструкцій завжди визначається внутрішніми і зовнішніми факторами. Внутрішні фактори визначаються основними вихідними компонентами бетону: цемент та заповнювач. До зовнішніх факторів відносяться впливи вологості; температури; забруднення повітря і води; хімічні, механічні, біологічні та ін.

Достатня довговічність досягається за допомогою таких заходів, як урахування вимог довговічності при проектуванні будівельних споруд; правильний вибір вихідних компонентів бетону; відповідний догляд за бетоном; захист бетону, наприклад, за допомогою просочення або покриття. Недостатня довговічність бетону виявляється, коли споруди мають естетичні дефекти, тріщини в бетоні, зовнішні ознаки руйнування бетону (відколи, великі тріщини і т.п.), ознаки корозії.

Залежно від призначення та умов експлуатації конструкцій у кожному конкретному випадку найбільш важливими можуть бути такі властивості бетону: морозостійкість; щільність; атмосферостійкість; біостійкість; стійкість до карбонізації; стійкість до реакцій в самому бетоні; тріщиностійкість; стійкість до руйнування структури в результаті дії вогню. Висока довговічність бетону забезпечується за допомогою таких заходів:

- 1) підбором відповідної крупності заповнювачів;
- 2) інтенсивним перемішуванням;
- 3) інтенсивним ущільненням;
- 4) застосуванням пластифікаторів;
- 5) належним доглядом за бетоном.

Однією з головних причин зниження довговічності бетону є виготовлення бетонів низьких класів міцності із застосуванням високомарочних цементів, що призводить до збільшення В/Ц і одержання бетонів зі зниженою щільністю (підвищеним обсягом пор). Тому однаковий клас бетону не означає рівноцінну їхню довговічність. Довговічність зовнішніх будівельних елементів з бетону досягається при:

- обмеженні мінімальної товщини бетонного покриття;
- обмеженні максимально припустимого обсягу пор;
- обмеженні максимально припустимих розмірів тріщин;
- обмеженні вмісту необхідних пороутворюючих добавок.

Заходи для забезпечення високої довговічності бетону та бетонних конструкцій: внутрішні і зовнішні фактори. Внутрішні фактори – забезпечення вимог до основних вихідних компонентів бетону. Зовнішні фактори: вологість, температура, забруднення повітря й води, хімічні, механічні та біологічні впливи. Порівняльні показники звичайного і довговічного бетонів

## ЛЕКЦІЯ 2

### ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ СЕРЕДОВИЩ

Існує велика кількість активних речовин в довкіллі, які є агресивними до будівельних матеріалів, що призводить до різноманіття можливих корозійних процесів. Тому постала необхідність класифікації корозійних впливів, залежно від виду середовищ експлуатації будівельних виробів та конструкцій з урахуванням техніко-економічних чинників, які пов'язані зі строками служби будівель та споруд.

Агресивні середовища класифікують за їх фізичним станом на рідкі, тверді і газоподібні. Але варто розглянути особливості дії і загальну характеристику самих агресивних середовищ, бо корозійні процеси у твердому й газоподібному середовищах фактично починаються і протікають тільки в присутності рідкої фази. Тому дуже важливо розглянути в першу чергу рідкі середовища.

#### *2.1 Природні рідкі середовища*

Всі рідкі середовища вміщують воду. Вода – один з головних природних мінералів. Її властивості багато в чому визначають протікання природних і технологічних процесів. Тому розгляд експлуатаційних рідких середовищ необхідно почати саме зі звичайної води. У її структурі виявлений ряд аномалій, які викликано сильним взаємним притяганням молекул води внаслідок утворення водневих зв'язків, їх роль у реакціях за участю води дуже впливова і багато в чому визначає структуру та властивості новоутворених гідратних форм. Роботи вчених дозволили створити електростатичну модель води і пояснити її найбільш важливі властивості. Для молекул води характерне утворення асоційованих комплексів за рахунок взаємного притягання один до одного різнойменних полюсів і водневих зв'язків. Асоційовані комплекси найбільш стійкі, коли  $n = 2$ . Ступінь асоціації багато в чому залежить від температури. При  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тобто ще до появи льоду вода в основному містить в собі потрійні комплекси. Нагрівання води від  $0$  до  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  супроводжується перетворенням потрійних комплексів у подвійні. При нормальній температурі вода складається з одинарних і деякої кількості подвійних комплексів. Вода, як хімічна сполука, хоча й у малому ступені, але дисоціює на іони за схемою



Оскільки активності іонів у розведених розчинах приблизно рівні їхнім концентраціям, а активність самої води близька до одиниці, то константа дисоціації води дорівнює

$$K = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ г-моль/л.} \quad (2)$$

З підвищенням температури і тиску ступінь дисоціації води зростає.

У зв'язку з тим, що вода має дуже велику діелектричну постійну, вона має високу здатність розчиняти багато речовин. Розчинення може

супроводжуватися появою гідратів, тобто хімічних сполук, що містять молекули води, а також гідролізом, що призводить до зміни величини рН. При розчиненні різних речовин у воді можуть утворюватися істинні розчини, коли всі або майже всі складові частини вихідних солей (це в основному неорганічні сполуки), роз'єднані молекулами води, а навколо іонізованих часток сформовані гідратні оболонки.

Частина речовин, наприклад органічні сполуки і деякі гази у воді не іонізуються і знаходяться у стані молекулярного роздроблення. У воді можуть також бути присутні і більш крупні частки з розмірами від 1 до 200 нм. У складі води, що є середовищем при експлуатації бетону і залізобетону, звичайно присутні розчинені неорганічні солі, найбільш широко розповсюджені в природі, такі як сульфати, хлориди і карбонати натрію, кальцію, магнію і калію, розчинність яких наведена в таблиці 1.

Таблиця 1 – Розчинність деяких неорганічних солей

Хімічна формула солі	Розчинність при 18 °С, г/л
1	2
CaCl <sub>2</sub>	731,9
MgCl <sub>2</sub>	558,1
MgSO <sub>4</sub>	354,3
NaCl	328,6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	168,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	133,9
CaSO <sub>4</sub>	2,0
CaCO <sub>3</sub>	0,01

З підвищенням температури розчинність солей змінюється, частіше у сторону збільшення. Велике значення для розвитку корозійних процесів має і здатність води розчиняти різні газоподібні речовини. Дані про розчинність деяких газів при температурі наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Розчинність деяких газів при температурі

Температура, °С	Розчинність, мг газу /1 л розчину		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
0	48,9	-	1713
5	42,9	-	1432
10	38,5	19,5	1195
15	34,2	17,4	1005
20	30,8	16,0	870
25	28,2	14,8	757
30	26,3	13,8	665

Загальна мінералізація природних вод залежить від кліматичних умов і від типу порід, що залягають у даному районі. Її мінімальне значення, приблизно, реєструється в регіонах з холодним кліматом і великою кількістю атмосферних опадів. Максимальне значення відповідає теплим посушливим областям. Контакт з легкорозчинними породами сприяє підвищенню загальної мінералізації вод у будь-яких кліматичних умовах. Природні води розділяються на підземні і поверхневі.

Найважливішою характеристикою води, яка багато в чому визначає співвідношення різних форм іонів у розчині є показник рН. Крім цього встановлено таку важливу характеристику води, як титрована кислотність. Для сильних кислот (або лугів) у розведених розчинах різниця між активною і загальною кислотністю (лужністю) практично дорівнює нулю.

У поверхневих водах значення рН знаходиться в діапазоні від 4,5 до 8,5, а в ґрунтах – від 4,0 до 9,0. У широких межах рН (4-8,5) повністю розчинні тільки солі лужних металів (K, Na) і в меншій мірі лугоземельних (Ca, Mg), а також галоїди (Cl, F). Більшість солей металів у кислих розчинах знаходиться у формі катіонів, але з підвищенням рН вони звичайно випадають у формі гідроксидів і основних солей. Гідроксиди елементів, що мають аморфні властивості, при переході рН у лужну область розчиняються з утворенням комплексних кисневих аніонів. Але точно установити значення рН гідролізу елементів важко, тому що на цей процес впливають такі фактори, як температура розчину, його концентрація, іонна сила і т.п.). Для більшості елементів з підвищенням температури значення рН осадження гідроксидів зростає.

Виходячи з умов формування природних вод за значенням рН, їх можна розділити на чотири групи (за класифікацією А. І. Перельмана):

- 1) сильнокислотні ( $\text{pH} < 3$ ). Кислотність у них обумовлена наявністю вільної сірки або соляної кислоти;
- 2) кислі й слабкокислі ( $3 < \text{pH} < 6,5$ ). Кислотність залежить від присутності органічних кислот і вуглекислоти;
- 3) нейтральні й слабколужні ( $6,5 < \text{pH} < 8,5$ ), що викликані наявністю  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ;
- 4) сильнолужні ( $\text{pH} \geq 8,5$ ), що визначається присутністю карбонату натрію.

Не менш важлива характеристика водних розчинів – їхній окислювально-відновний потенціал – Eh. Величина Eh відбиває співвідношення різних форм елементів у водному розчині. Протіканню окисних процесів сприяє наявність у воді розчиненого кисню і відкритий контакт із повітряними масами, що містять вільний кисень. Окислювачами можуть бути й інші елементи, здатні приймати електрони. Зі зменшенням вмісту кисню у воді вона стає більш відбудовним середовищем, ніж окисної. У відновному середовищі кисню немає. При цьому значення Eh низькі – як правило, менше 0,1 В. Поглинання кисню в природних

водах зазвичай відбувається в результаті біохімічних процесів і процесів окислювання вуглеводних органічних речовин.

У природних водах найбільш поширені іони натрію, наприклад у морській воді вони складають 84 % маси всіх іонів. Велика їхня частина врівноважується іонами хлору, сульфат-іонами, а невелика частина – карбонатними. Іонів калію в природних водах небагато, близько 4-10 % від кількості іонів натрію. Іони кальцію зустрічаються переважно у слабкомінералізованих водах. З підвищенням мінералізації вміст кальцію швидко знижується через досить низьку розчинність його сірчано-кислих і особливо вуглекислих солей. Усе це призводить до того, що в природних водах вміст кальцію складає менше 1 г/л. Іони магнію присутні майже у всіх природних водах, тому що розчинність сульфатів і карбонатів магнію вище, ніж у гіпсу і бікарбонату кальцію. У мінералізованих природних водах вміст іонів магнію може доходити до декількох грамів на 1 л.

Іони хлору в природних водах складають від ледь помітних слідів до сотень грамів на 1 л. Кількість сульфатних іонів лімітується кількістю іонів кальцію. Сульфат-іони мають місце переважно у помірно мінералізованих водах річок і озер. Зі зниженням мінералізації води збільшується кількість гідрокарбонатних іонів, які переважно знаходяться у більшості прісних вод, причому наявність у воді  $\text{CO}_2$  підвищує їхній вміст, а вміст іонів кальцію – лімітує.

Сірководень у природних водах знаходиться у вигляді розчину. Сірководень є продуктом розпаду органічних сірководневих речовин, характерних для болотних вод. Його вміст звичайно не перевищує 100 мг/л.

Із сполук азоту найбільше значення мають іони амонію. У природних водах аміак може з'являтися внаслідок бактеріального розкладання органічних речовин, у складі яких є білок. Вміст іона  $\text{NH}_4^+$  у природних водах, як правило, не перевищує декількох міліграмів на 1 л.

Ступінь мінералізації і хімічний склад ґрунтових вод визначаються в основному мінералогічним складом гірських порід і ґрунтів, що залягають на шляху руху ґрунтового потоку, а також кількістю опадів і кліматичних умов даного регіону. Найбільш типовою у ґрунтових водах є присутність іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{HCO}_3^-$ . Ці води за характером утворення поділяються на води вилуговування і континентального засолення.

Хімічний склад ґрунтових вод вилуговування є різноманітним. При контакті з родовищами кам'яної солі  $\text{NaCl}$  у таких водах збільшується вміст хлоридів, а при контакті з гіпсоносними породами підвищується вміст сульфатів (до 5 г/л). У районах підзолистих ґрунтів при випаданні рясних опадів утворюються слабкокислі ґрунтові води. Ґрунтові води вилуговування характерні для лісостепових і степових районів.

Ґрунтові води континентального засолення зустрічаються в сухих степах, де мало опадів і висока швидкість випару води. Значній засоленості відповідає

висока мінералізація вод легкорозчинними солями  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а незначній – мала мінералізація вод гідрокарбонатно-натрієвими і менше – сульфатно-натрієвими солями.

Ґрунтові води залежно від хімічного складу можуть мати по відношенню до бетону сульфатну, загальнокислотну, наприклад, вуглекислотну і магнезіальну агресивність.

Властивості міжпластових вод необхідно враховувати при будівництві підземних споруд. Ці води відрізняються від ґрунтових більш постійним складом (для кожного горизонту), що не залежить від кліматичних і сезонних факторів. Однак ступінь мінералізації й іонний склад цих вод, а, отже їх агресивність стосовно бетону можуть бути різними.

Річкові води звичайно слабкомінералізовані й у більшості випадків характеризуються агресивністю вилуговування. Хімічний склад річкової води в значній мірі залежить від джерел живлення річок і виду порід, крізь які фільтруються води й поміж яких проходить русло ріки. Вуглекислотна агресивність річкових вод зустрічається звичайно у верхів'ях рік, особливо тоді, коли вони беруть початок з болота. За результатами хімічного аналізу складу води більшості рік концентрації різних іонів коливаються в таких межах, мг/л:  $\text{Ca}^{2+}$  – 4,6-115;  $\text{Mg}^{2+}$  – 0,3-46,7;  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – 2,3-333,2;  $\text{HCO}_3^-$  – 24,4-272,1;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 2,6-480;  $\text{Cl}^-$  – 1,5-529. Мінералізація складає від 0,05 до 1,6 г/л. Хімічний склад річкової води може змінюватися як у період паводку, так і внаслідок впадіння інших річок або потрапляння стічних вод – промислових, побутових і т.п.

Хімічний склад озерних вод коливається в широких межах і залежить від того, є з них стік води, що визначається кліматичними факторами і рельєфом місцевості. Мінералізація озерних вод може бути різною – від 0,02 до 360 г/л. Озерні води, як і ґрунтові, щодо бетону можуть характеризуватися усіма видами агресії.

Води морів (океанів) відносяться до сильномінералізованих. Основними їх компонентами є хлориди і сульфати натрію та магнію. Морські води є найпоширенішим видом природних вод.

## ***2.2 Промислові й стічні води***

Промислові й стічні води, виходячи з вмісту домішок, підрозділяють на забруднені й умовно чисті. Забруднення розрізняють за хімічним складом і фізичним станом. За хімічним складом забруднення підрозділяються на мінеральні й органічні, за фізичним станом – залежно від ступеня дисперсності: розчинені, колоїдні й нерозчинені. До нерозчинних домішок відносяться всі частки у вигляді зависів з розмірами більше десятих долей міліметра, а також у вигляді суспензій, емульсій і пін з розмірами часток від десятих долей міліметра до 0,1 мкм. До мінеральних домішок стічних вод відносять пісок, глину, частки руди, шлаку, мінеральні солі.

При визначенні складу стічних вод важливо знати концентрацію забруднень, що виражається в мг/л. Концентрація забруднень залежить від норми водовідведення: чим ця норма більше, тим нижче концентрація забруднень. Концентрація забруднень змінюється залежно від часу доби (вночі вона мінімальна), сезону (взимку вона вища, тому що менше водовідведення), змінюється залежно від сезону і температура стічних вод.

Промислові води відрізняються великою розмаїтістю, їх можна підрозділити за складом на наступні групи: 1) вміст переважно мінеральних забруднень (від підприємств металургійної промисловості й промисловості будівельних матеріалів); 2) переважна кількість органічних забруднень (підприємства харчової промисловості); 3) зі змішаним забрудненням (підприємства хімічної промисловості). При змішанні різних стічних вод їхні складові частини швидко взаємодіють. У результаті в осад у вигляді шламу випадають карбонати кальцію, магнію і заліза, гіпс, кремнезем. При зміні рН і Eh можуть випадати гідроксиди металів, утворюватися їхні сульфіді, а також виділятися газоподібні продукти у виді  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  та ін. Для стічних вод важливо знати такі показники, як здатність домішок осаджуватися, спливати на поверхню, коагулювати, фільтруватися, а також їх питома електрична провідність, величини рН і Eh, температура, швидкість рух тощо.

Від фізичних властивостей механічних домішок і швидкості руху стічних вод залежать швидкість механічного зносу будівельного матеріалу або конструкції та умови їх зарощування.

Питома електрична провідність стічних вод визначає їх корозійну активність стосовно бетону й арматури конструкцій. Вона відбиває загальний ступінь іонізації речовин, що знаходяться у стічних водах, і дозволяє дати побічну оцінку їхній реакційній здатності.

Величина рН показує ступінь агресивності води за загальнокислотною ознакою. Так, нижньою межею стійкості продуктів гідратації цементів прийнято значення рН = 6,5. Тому стічні води за ступенем їх агресивності можна поділити на дві групи – з рН > 6,5 і з рН < 6,5. Оцінка ступеня впливу стічних вод на металеві закладні деталі та інші металеві елементи конструкцій більш диференційована: так, води з рН = 4-6 є сильноагресивними стосовно заліза і сталі, із рН = 6-5 – агресивні; із рН = 6,5-8,5 – слабкоагресивні.

Показник Eh стічних вод також впливає на оцінку ступеня агресивності вод до бетону і сталевій арматури. Якщо Eh > 0, то середовище є окислювальним (аеробним) і містить кисень. У таких умовах сірка, хром і ванадій утворюють розчинні сполуки (сульфати, хромати, ванадати), а тривалентне залізо і чотиривалентний марганець – важкорозчинні сполуки. При Eh < 0, стічні води вважаються відновними, тобто анаеробними. Вільний кисень відсутній, а в контакті зі стічними водами можуть знаходитися  $CH_4$ ,  $H_2S$  та інші агресивні гази. Протікання відновних реакцій забезпечують мікроорганізми, що



розкладають органічні речовини. У цих умовах  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Mn}^{4+}$  переходять у форми з більш низькою валентністю, а сульфати – у сульфіді. Присутність сірководню приводить до утворення малорозчинних сульфідів металів.

Оскільки температура стічних вод може коливатися від 4 до 90°C і вище, необхідно враховувати і цей фактор при проектуванні конструкцій. У цьому разі слід дотримувати норм, наведених у СНіП 2.03.11-85 [1], де вказується, що агресивність рідких середовищ збільшується в середньому на одну ступінь, якщо їхня температура підвищилася від норми (25°C) до 70°C.

### ***2.3 Газоповітряні агресивні середовища й аерозолі***

У чистій і сухій атмосфері бетон, залізобетон, сталь і природні кам'яні матеріали без видимих змін експлуатуються багато сотень і навіть тисяч років. Звичайна земна атмосфера складається з наступних компонентів, %: азоту – 78, кисню – 20,95, аргону – 0,93, вуглекислого газу – 0,03. Інша частина, що складає 0,1 %, приходить на водень, неон, криптон, гелій, радон, аміак, йод, пероксид водню та деякі інші компоненти. Однак в атмосфері є і забруднення, що попадають в неї в результаті господарської діяльності людей. Забруднення повітря газами відбувається внаслідок роботи промислових підприємств, а також сільськогосподарських, наприклад, тваринницьких і птахівницьких комплексів. В атмосфері підземних споруд можлива присутність вуглекислоти або сірководню у підвищеної кількості. Основні забруднювачі повітря – продукти згоряння палива на теплових електростанціях, у котельнях, у різних паливних пристроях, двигунах внутрішнього згоряння і т.п. Агресивність газового середовища значно підвищується у приміщеннях і на території промислових підприємств, у технологічному процесі яких переробляються гази, агресивні щодо бетону або сталевій арматури. Такі умови можуть бути в прибережних морських районах, в яких агресивність повітряному середовищу додають аерозолі солей морської води.

Найбільш небезпечним забрудненням, характерним для індустріальних районів, є діоксид сірки  $\text{SO}_2$ , потім слід назвати вуглекислий газ  $\text{CO}_2$  та оксиди азоту  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ . Практично завжди в атмосфері присутня суміш різних газів, тому процеси корозії матеріалів треба розглядати з урахуванням взаємодії матеріалів з вуглекислим газом і дотримання карбонатної рівноваги. Крім цього в цехах підприємств хімічної, нафтохімічної, металургійної та інших галузей промисловості повітря може бути забруднено молекулярним хлором  $\text{Cl}_2$ , парами соляної кислоти  $\text{HCl}$ , сірководнем  $\text{H}_2\text{S}$  та іншими газами.

Відповідно до відносної вологості атмосферне повітря поділяється на сухе ( $W \leq 60\%$ ), нормальне ( $W = 61-75\%$ ) і вологе ( $W \geq 75\%$ ). Відносна вологість, температура і концентрація газів є основними характеристиками газоподібних середовищ, що визначають ступінь їхньої агресивності стосовно матеріалів згідно зі СНіП 2.03.11-85 [1].

У свою чергу, частки пилу й аерозолі, що знаходяться в атмосфері, підрозділяються: на корозійно-активні; депасіватори; такі, що збільшують при розчиненні питому електричну провідність плівки електроліту; адсорбенти; інертні. Пилоподібні забруднення також поділяються на малорозчинні, малогігроскопічні, легкорозчинні гігроскопічні. Оцінку ступеня агресивності газоповітряних і твердих середовищ здійснюють за СНіП 2.03.11 -85 [1].

В індустріальних районах необхідно враховувати розташування споруди щодо джерела виділення агресивних газів, напрямок вітру, відстань від джерела агресивного впливу і його вид. При оцінці ступеня агресивності атмосфери рекомендується обстежувати раніше побудовані в цьому районі споруди й будівлі. Варто враховувати також перспективи промислового будівництва і підвищення вимог до газоочисних систем підприємств. При будівництві поблизу морів або солоних озер слід враховувати, що солі можуть накопичуватися в порах бетону, а це залежить, у свою чергу, не тільки від їхньої наявності в атмосфері приморських районів, але і від напрямку вітрів і вологості клімату.

#### ***2.4 Тверді агресивні середовища***

До твердих агресивних середовищ, з якими можуть контактувати з/б конструкції, відносяться сухі мінеральні ґрунти й різні сипучі хімічні матеріали: добрива, фарби, гербіциди та інші хімікати. Корозійні процеси в твердих середовищах при звичайній температурі без участі рідкої фази не протікають.

Агресивність сухих ґрунтів обумовлюється кількістю і складом солей, що містяться в них, умовами зволоження і вологістю клімату.

Для внутрішніх приміщень небезпека порошкоподібного твердого середовища визначається зволоженням за рахунок конденсаційної вологи, що обумовлена капілярною конденсацією між частками порошку і гігроскопічністю матеріалу. Як відомо, водні розчини різних речовин характеризуються тиском пари води над розчином, меншим, ніж тиск пари над чистою водою, при тій же температурі. Тому при вологості повітря менше 100 %, але більшої ніж рівноважна для даного розчину, останній буде поглинати воду з повітря доти, поки не відновиться рівновага з навколишнім середовищем. Ступінь агресивності твердих середовищ знаходиться у прямій залежності від їх гігроскопічності. Активний агресивний вплив пилоподібних твердих середовищ виникає у випадку, якщо під шаром пилу в результаті конденсації з пари утворюється плівка рідини – водного розчину пилу.

Таким чином, корозійні процеси між твердими агресивними середовищами і бетоном стають можливими тільки з появою рідкої фази або в результаті безпосереднього зволоження твердого середовища атмосферними опадами, ґрунтовими або поверхневими водами або технологічними розчинами.

## **ЛЕКЦІЯ 3**

### **КОРОЗІЯ МІНЕРАЛЬНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ**

#### ***3.1 Класифікація факторів, що призводять до руйнування мінеральні будівельні матеріали***

Залежно від зовнішнього впливу на будівельні матеріали мінерального походження корозію класифікують на фізичну, хімічну, електрохімічну, біологічну тощо. При виборі матеріалів для будівельних робіт з точки зору їх корозійної стійкості треба враховувати наступні фактори й умови:

- при експлуатації матеріалів у практично неагресивних зовнішніх умовах вибір ведуть тільки за марочною міцністю;
- при постійному впливі кліматичних і атмосферних факторів без насичення водою враховують атмосферостійкість і марочну міцність;
- при можливому епізодичному впливі температур нижче 0°C у водонасиченому стані беруть до уваги морозостійкість і водонепроникність;
- при поперемінному заморожуванні й відтаванні при епізодичному насиченні водою враховують морозостійкість і водонепроникність матеріалу;
- при поперемінному заморожуванні й відтаванні у водонасиченому стані беруть до уваги морозостійкість і водонепроникність;
- при механічному стиранні при постійному або епізодичному водонасиченні і впливі знакоперемінних температур враховують міцність, щільність і морозостійкість;
- при впливі усіх видів агресивних факторів відповідно до існуючої класифікації враховують корозійну стійкість.

#### ***3.2 Класифікація мінеральних матеріалів залежно від їх поводження в агресивних середовищах***

Корозійною стійкістю будівельних матеріалів називають їх здатність чинити опір процесам руйнування, що протікають у матеріалах при впливі на них зовнішніх агресивних факторів. Ця властивість може бути притаманна будь-якому будівельному матеріалу незалежно від його природи та складу. Матеріали, які є стійкими в одних умовах експлуатації, стають нестійкими в інших умовах. Матеріали, що відрізняються корозійною стійкістю в різних агресивних середовищах називаються корозієстійкими. Такі матеріали практично не потребують додаткового захисту.

До мінеральних будівельних матеріалів належать природні камені, кераміка, бетони, будівельні розчини та інші, що відрізняються від металевих своїми структурними і фізико-механічними властивостями, а також механізмом взаємодії з агресивними факторами довкілля. Багато з цих будівельних матеріалів мають характерну для неметалічних матеріалів молекулярну структуру, якій притаманний іонний зв'язок. Такі матеріали відносно легко

реагують з водою з утворенням іонних розчинів. Ще більш інтенсивно вони взаємодіють з кислими, лужними чи мінералізованими водами.

Важливою особливістю більшості мінеральних будівельних матеріалів, особливо штучних їх різновидів є значна пористість. Це призводить до можливості фільтрації і підсмоктування води, зволоження внаслідок конденсації пари води, а також до інтенсивної взаємодії матеріалів з рідкими середовищами через пори. Ще однією особливістю більшості матеріалів цієї групи є неоднорідність і полімінеральність їх структури, що часто переходить у конгломератну. Наприклад, більшість гірських порід складаються з кількісного числа мінералів (граніти, діорити, сієніти, доломіти, порфіри та ін.), а такі відносно однорідні гірські породи, як вапняки, містять сторонні домішки і вкраплення, що можуть істотно змінювати їх властивості. Ще більш складні за структурою і складом штучні кам'яні матеріали і конструкції з них, наприклад, бетони, силікатна цегла та ін. Корозійна стійкість цементуючої частини таких мінеральних матеріалів є їх найбільш слабким місцем.

Можливість протікання процесів корозії обумовлена хімічними властивостями всіх складових частин будівельного матеріалу, щільністю структури і концентрацією агресивних компонентів експлуатаційного середовища. Розвиток корозійних процесів у конструкціях і спорудах, виконаних з мінеральних будівельних матеріалів, обумовлений різними факторами, повністю врахувати які досить важко. Усі найбільш поширені в будівництві матеріали мінерального походження можна умовно розділити на три групи залежно від їхнього поводження в агресивних середовищах.

До першої групи належать:

- звичайні бетони і залізобетон на портландцементі та його різновидах;
- розчини для кладки і опоряджувальні;
- азбестоцементні вироби;
- силікатні будівельні матеріали;
- природні вапняки і доломіти.

Всі ці матеріали єднає те, що до їх складу входять гідрати або карбонати кальцію і магнію. Характерними їх властивостями є відносно висока лугостійкість і досить низька кислотність.

До другої групи відносяться:

- бетони на основі рідкого скла з кремнієфтористим натрієм;
- кислі гірські породи, що переважно складаються з кремнезему, алюмосилікатів тощо.

Такі матеріали мають досить високу стійкість не тільки до кислот, але і до лугів низьких і середніх концентрацій при нормальній температурі завдяки своїм властивостям, таким як висока щільність і міцність.

До третьої групи належать:

- керамічні матеріали.

Усі керамічні матеріали, особливо з великою щільністю мають високу кислотостійкість.

### ***3.3 Механізм процесів корозії мінеральних будівельних матеріалів і способи антикорозійного захисту***

Бетон як штучний будівельний матеріал мінерального походження, найбільш широко використовується в сучасному цивільному, промисловому, гідротехнічному, теплоенергетичному, дорожньому та інших видах будівництва. Крім цього існують бетони спеціального призначення, наприклад, кислототривкий, жаротривкий, радіаційнозахисний тощо.

Властивості бетону залежать від його хімічного складу, який обумовлений насамперед мінералогічним складом цементу, що містить такі основні клінкерні мінерали:  $C_3S = 60-65 \%$ ;  $C_2S = 18-20 \%$ ;  $C_3A = 5-7 \%$ ;  $C_4AF = 15 \%$ . У свою чергу, хімічний склад цементного каменю визначається наявністю гідросилікатів кальцію типу CSH-B – тоберморитоподібних:  $CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  або  $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$  – тоберморит;  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  – гідроалюмінат кальцію;  $Ca(OH)_2$  – гідроксид кальцію [2].

При протіканні процесів тужавлення і твердіння цементу, у залежності від термодинамічних умов, продукти гідратації у своєму розвитку проходять через різні стадії дисперсного стану – від появи зародків (розміром  $< 1$  нм), потім часток колоїдного ступеня дисперсності (від 1 до 100 нм) до утворення кристалів (розміром  $> 100$  нм). У результаті утворюється цементний камінь, що складається з цементного гелю, який є носієм міцності, і кристалічної фази, що заповнює порожнечу гелю. Гель представлений в основному C-S-H-фазою, а кристалічна фаза – СН, C-A-H, C-F-H і C-A-C<sub>s</sub>-H – фазами. Відповідно до існуючих даних C-S-H-фаза містить у собі гідросилікати кальцію двох видів: CSH(I) у співвідношеннях  $C/S = 0,8-1,5$  і CSH(II) з  $C/S > 1,5$ . Фаза C-H представлена великими кристалами гідроксиду кальцію  $Ca(OH)_2$ , C-A-H – гідроалюмінатом кальцію  $C_4AH_{19}$ , а C-A-C<sub>s</sub>-H – еtringітом  $3Ca \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , який має голкоподібну будову. У процесах твердіння можуть утворюватися і вторинні продукти, в першу чергу кальцит  $CaCO_3$ .

Клінкерні мінерали цементу в процесі гідратації забезпечують надходження в рідку фазу значної кількості гідроксиду кальцію, що збільшує значення рН до 12-13 (при В/Т = 0,5). Величина окислювально-відновного потенціалу E<sub>h</sub> витяжок порового електроліту з цементного тесту залежно від В/Т коливається від + 0,1...+ 0,3 В. При збільшенні значення В/Ц і зниженні рН потенціал E<sub>h</sub> має більш позитивну величину. Для порівняння: у водопровідній воді E<sub>h</sub> = + 0,38 В, а в дистильованій – вже + 0,4 В. Отже, цементний камінь має слабкоокислювальне середовище з високим значенням рН порової рідини.

У бетонах розрізняють три види структур: мікроструктуру (структура цементного каменю), мезоструктуру (структура двокомпонентного цементно-піщаного розчину), макроструктуру (структура бетону, що складається з щебеню і цементно-піщаного розчину).

Мікроструктура цементного каменю може бути коагуляційною, конденсаційною і кристалізаційною. Для свіжевиготовленого цементного тіста характерна коагуляційна мікроструктура, в якій зчеплення між елементами здійснюється під дією міжмолекулярних Ван-дер-Ваальсових сил. Конденсаційна - формується в міру зв'язування води й утворення між частками міцних кристалізаційних контактів. У кристалізаційних мікроструктурах зв'язок між частками обумовлений головними валентними зв'язками, що і забезпечує міцне зрощення часток. Структура цементного каменю зрілого віку має явно виражений коагуляційно-кристалізаційний характер.

Загальна пористість щільних бетонів, що утворюється за рахунок седиментаційних процесів (процес осідання твердих часток: заповнювача - в цементному тісті, цементу – у воді) і повітровтягування складає 8-15 %, а для бетонів з ніздрюватою структурою доходить до 85 %. При вивченні впливу на бетон і з/б агресивних агентів важливо знати також об'єм пор, по яких рухаються агресивні потоки. Об'єм відкритих пор, по яких може рухатися рідина або газ, називають проникністю, або ефективною пористістю. Ефективна пористість коливається залежно від терміну взаємодії бетону з водою.

Важливими показниками, що визначають структуру і довговічність бетону, є легкоукладувальність бетонної суміші і її здатність розшаровуватися. Ці показники залежать від седиментаційних процесів, що обумовлені розходженням у щільності складових частин бетону. Велике значення має штучне створення великих замкнутих пор за рахунок уведення повітровтягувальних добавок, які сприяють підвищенню морозо- й солестійкості бетонів [2].

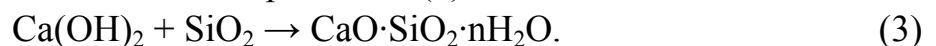
Здатність бетонів до опору впливу агресивного середовища визначається саме ефективною пористістю, що обумовлена наявністю наскрізних капілярів, пор, мікротріщин різного походження, каверн, свищів і т.п. Усі бетони в більшому або меншому ступені є проникними. Марка бетону за водонепроникністю відповідає такому тиску води, при якому на 2-х з 6-ти зразків з'являються видимі ознаки фільтрації. Тому бетон заданої марки за водонепроникністю не є абсолютно водонепроникним, коли тиск чисельно дорівнює марці.

У капілярно-пористих тілах, яким є тіло бетону, при контакті з водою протікають наступні процеси: поверхнєве розчинення і гідроліз складових частин структури, наявність розклинюючого тиску в тріщинах, мікропорах, під напором води може спостерігатися не тільки розчинення, але і частковий винос продуктів розчинення, що призводить до зниження міцності.

Заповнювачі бетону представлені такими гірськими породами, як магматичні породи, наприклад, граніт –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , щільні карбонатні породи, наприклад, вапняки –  $\text{CaCO}_3$ , а дрібний заповнювач – силікатний пісок –  $\text{SiO}_2$ . Оскільки заповнювачі в бетоні складають близько 80 % його об'єму, то їхня корозійна стійкість і властивості поверхні мають дуже велике значення. Якщо хімічна стійкість гранітів і пісків сумнівів не викликає, то стійкість вапняків варто враховувати. Так, при дії кислот на карбонатні заповнювачі їхнє руйнування буде випереджати руйнування цементного каменю.

Особливе місце серед заповнювачів займають породи, що містять аморфний кремнезем (опал, халцедон, креміль). Такі породи в результаті взаємодії їх з лугами, що містяться в цементі, викликають корозійний процес. У бетоні на пористих заповнювачах ущільнення цементного каменю в контактному шарі відбувається в результаті відсмоктування води заповнювачем. Тому такі бетони показують більш високу водонепроникність у порівнянні з бетонами такої ж марки на щільних заповнювачах.

Відомо, що силікатні матеріали, наприклад, силікатна цегла виготовляється із суміші кварцового піску (вміст  $\text{SiO}_2 > 90 \%$ ) з вапном і її твердіння відбувається в автоклавах за реакцією (3)



Подальше зміцнення силікатної цегли відбувається у звичайних умовах шляхом карбонізації, тобто приєднання  $\text{CO}_2$  з повітря.

Наявність у складі силікатних матеріалів вапна і вуглекислого кальцію робить їх нестійкими навіть у слабких водяних розчинах мінеральних і органічних кислот. Наприклад, якщо у воді присутній розчинений вуглекислий газ, то вуглекислий кальцій переходить у розчинний гідрокарбонат і силікатна цегла руйнується. Крім того, під час висихання цегли, яка періодично насичується лужними розчинами, в її порах утворюються кристалогідрати, що призводить до виникнення напружень розтягування, а це, в свою чергу, призводить до зниження міцності конструкції чи виробу.

При зволоженні силікатні матеріали також стають нестійкими, а при температурі відбувається розширення силікатної фази, що теж призводить до руйнування матеріалу. Але силікатна цегла, що містить до 90 % кремнезему, дуже стійка проти дії деяких лужних розчинів, але тільки слабкої концентрації.

Поряд із силікатною цеглою в будівництві широко застосовують такі силікатні вироби, як великі стінові блоки, опоряджувальні плити, сходи і т.п. Вони мають різні особливості технологій виготовлення, міцність, але фізико-хімічні властивості в них близькі й подібні до силікатної цегли.

Будівельні вироби і конструкції, виготовлені з природних кам'яних матеріалів, відзначаються такими з самими фізико-хімічними властивостями гірських порід, з яких вони вироблені. Так, вивержені гірські породи, як

кристалічні, так і аморфні, відрізняються непоганою кислотостійкістю і достатньою лугостійкістю, а породи, що мають високу щільність, до того ж відрізняються високою морозостійкістю. Їх широко використовують під час зведення будинків і споруд, наприклад, як щебінь для бетону, блоки при зведенні фундаментів, стінові вироби тощо.

Породи осадового походження теж широко використовують у будівництві, але вони не мають високої корозійної стійкості, за винятком механічних осадових порід (гравію, піску), що зберегли властивості первинних порід – високу кислотостійкість і достатню лугостійкість. Низьку кислотостійкість мають вапняки ( $\text{CaCO}_3$ ), магнезити ( $\text{MgCO}_3$ ), доломіти ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) і щільні кремнеземисті вапняки. Відомо, що звичайні вапняки обмежено стійкі до дії води, що не містить  $\text{CO}_2$  або містить його в кількості менше ніж 15-20 мг/л. При підвищенні концентрації  $\text{CO}_2$  утворюється бікарбонат кальцію, що легко розчиняється у воді це і призводить до руйнування.

Природний гіпсовий камінь ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) і ангідрит ( $\text{CaSO}_4$ ) легко піддаються корозійному руйнуванню під впливом кислот і легко розчиняються у воді (розчинність гіпсу складає 2,5 г/л), але дещо краще чинять опір впливу лугів.

Корозійна стійкість деяких піщаників залежить від характеру природного цементу, що зв'язує його кварцовий кістяк. Наприклад, вапнякові піщаники, зцементовані  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , досить кислото- й лугостійкі. Залізовмісні піщаники (бурий і червоний залізняк), зцементовані гідратованими окислами заліза, не відрізняються високою корозійною стійкістю а їх морозо-, соле- і водостійкість залежать від пористості й природи цементуючої речовини. Так, періодичне зволоження і сушіння піщаників з домішками глини і мергелю знижує їх морозостійкість.

З метаморфічних порід у будівництві широко використовують гнейси, кварцити і мармури. Будівельні вироби з цих порід мають приблизно ті самі властивості, як і породи, з яких вони виробляються.

Кристалічні кварцити, які є різновидом піщаників і складаються з зерен кварцу, зцементованих кремнеземистим цементом або без цементації, мають високу кислото- й лугостійкість. Аналогічно кварцитах корозійностійкими є і гнейси, які близькі за складом до гранітів.

Мармур – це різновид вапняків або доломітів, складається із зерен  $\text{CaCO}_3$  чи  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , скріплених за рахунок зчеплення кристалів. Мармур широко застосовують як оздоблювальний матеріал, але він не атмосферостійкий і в зовнішньому застосуванні піддається руйнуванню, що особливо швидко розвивається на неполірованих поверхнях. Корозія мармуру виникає при наявності в повітрі сірчаного газу і вологи. У цьому разі на поверхні мармуру утворюється сірчиста кислота і як наслідок – гіпсовий порошок, який



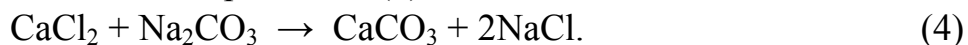
розчиняється. Цей процес хімічної корозії доповнюється фізичною корозією – розпушенням кальциту зі збільшенням об'єму на 10-15 %.

У цілому стійкість матеріалів цієї підгрупи залежить не тільки від якості гірської породи, форми виробу й умов експлуатації, але і від інтенсивності захисних заходів у тих чи інших умовах. Правильне і своєчасне застосування захисних заходів підвищує термін служби конструкцій і виробів, зберігає декоративну якість і природне забарвлення матеріалу на тривалий час. Вибір захисних заходів залежить від особливостей кам'яного матеріалу та умов його роботи. Очевидно, що чим більше пористість матеріалу, тим сильніше на нього діють фактори руйнування. Тому найбільш надійним способом захисту кам'яних матеріалів від руйнування є виключення можливості проникнення води через поверхню конструкції у середину. Здійснюють захист конструктивними і хімічними способами.

До конструктивних заходів відкритих частин будівельних споруд, таких як цоколі, карнизи, парапети, колони тощо, відносять надання їм такої форми, яка полегшує відведення води або застосування виробів з полірованою поверхнею, що забезпечує швидке стікання води. Особливо це важливо для таких матеріалів, у яких характер поверхні сприяє можливості скупчення дощової і талої води.

До хімічних заходів належить ущільнення поверхні матеріалу насиченими водяними розчинами речовин, що вступають у хімічну взаємодію з мінералами каменю і переводять речовини мінералів у нерозчинні сполуки. Такий метод захисту конструкції називається кремнефторизацією або флюатуванням. У результаті в порах каменю і на його поверхні утворюються нерозчинні речовини, що підвищують не тільки міцність і морозостійкість каменю, але і стійкість його до впливу хімічних факторів. Застосовують флюати магнієвої солі і алюмінієвий флюат. При цьому водопоглинання каменю, обробленого хімічним способом, значно знижується.

Породи з великими порами і малим вмістом на їх поверхні вуглекислого кальцію обробляють спочатку просочуванням розчином хлориду кальцію, а після цього поверхню просушують і обробляють розчином соди, внаслідок чого утворюється карбонат кальцію за реакцією (4)



Подальше флюатування, тобто просочування розчином флюату (сіль кремнефтористо-водневої кислоти), у результаті активної реакції з карбонатом кальцію, істотно ущільнює поверхню каменю:



Щоб запобігти вивітрюванню опоряджувальних матеріалів, виготовлених з деяких гірських порід, рекомендується послідовно просочувати їх поверхню рідким склом і хлоридом кальцію. У результаті хімічної реакції в порах каменю утворюються нерозчинні сполуки силікату кальцію і кремінної кислоти, які і заповнюють пори. Ущільнення поверхні каменю досягається також

послідовним просочуванням спиртовим розчином калійного мила й оцетокислого глинозему. У цьому випадку в порах каменю відкладається глиноземиста сіль.

Досягнути ущільнення поверхні можна також шляхом полірування, при якому пори заповнюються дрібними часточками матеріалу, роблячи їх недоступними для вологи й газів. Останнім часом усе більше застосовуються методи ущільнення поверхні кам'яних виробів шляхом просочуванням їх полімерними матеріалами, які мають гідрофобні властивості.

Більшість керамічних матеріалів, особливо великої щільності мають високу корозійну стійкість до дії кислот і задовільну до лугів. Однак керамічна цегла, що складається переважно з кремнезему і глинозему, не стійка проти дії водяних розчинів лугів, що утворюють з глиноземом легкорозчинні солі, які вимиваються. Цегла легко руйнується під розпірно-розклинюючою дією кристалогідратів, що утворюються з розчинів солей, особливо сульфатів натрію і магнію. До цього слід додати, що незалежно від хімічних процесів звичайне зволоження керамічних виробів саме по собі сприяє зниженню їхньої міцності в морозостійкості. Тому керамічна цегла швидше піддається фізичній і хімічній корозії в місцях впливу систематичного зволоження, зокрема у фундаментах і в стінах вологих приміщень і т.д.

Слід відзначити, що хімічний вплив води на керамічні матеріали найбільше виявляється в теплу пору року, а фізичний вплив – у зимовий період, коли в порах збільшується об'єм замерзаючої вологи і її нагромадження в зоні замерзання внаслідок конденсаційних і міграційних процесів. Морозостійкість цегли в значній мірі можна передбачити технологією її виробництва, тобто заздалегідь забезпечити рівномірну щільність виробів по всьому об'єму і рівномірний розподіл вологи на проміжних етапах технології виробництва продукції.

Завдяки вмісту алюмосилікатів керамічні плитки досить стійкі проти впливу всіх органічних і мінеральних кислот, крім плавикової. Але їх лугостійкість залежить від складу і щільності матеріалу. Найбільшу лугостійкість мають плитки з черепком високої щільності.

## ЛЕКЦІЯ 4

### ФІЗИЧНА І ФІЗИКО-ХІМІЧНА КОРОЗІЯ БЕТОНУ. ЗАСОБИ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ

Найбільший інтерес, з погляду впливу зовнішніх факторів, викликає бетон, його різновиди і залізобетон, які є найбільш дешевими і найбільш широко застосованими в сучасному будівництві. В Україні за рік випускається 25-30 млн. м<sup>2</sup> бетону і залізобетону, а втрати від корозії складають 4 % від величини національного доходу, 15 % від кошторисної вартості йдуть на заходи захисту від корозії, що приблизно складає 1 млн. доларів.

До факторів, які призводять до фізичної корозії бетону, відносять нагрівання і охолодження, поперемінне насичення водою, заморожування і відтавання, циклічне насичення розчинами солей при наявності поверхні випару. Вищезгадані фактори призводять до розвитку внутрішніх напружень і деструктивних процесів у бетоні за рахунок температурних об'ємних змін компонентів, фазових перетворень води, кристалізації солей і т.п.

#### ***4.1 Температурні деформації бетону***

Температурні деформації неминучі в масивних гідротехнічних конструкціях через внутрішню екзотермію. Вільні температурні деформації характеризуються коефіцієнтом лінійного розширення бетону, що залежить від складу і віку бетону, виду заповнювача і вологісного режиму. У разі порушення вологісної рівноваги між бетоном і середовищем через нерівномірне протікання дифузії вологи в об'ємі бетону, в ньому можуть виникати усадочні деформації (при висушуванні) або набрякання (при насиченні водою). Загальна усадка містить в собі усадку за рахунок контракційних явищ і усадку за рахунок хімічної взаємодії компонентів бетону з навколишнім середовищем (наприклад, карбонізації). Загальна усадка цементного каменю залежить від виду цементу, В/Ц та інших факторів. Портландцементи з високим ступенем помелу дають більш високу усадку, ніж звичайні цементи, що пояснюється значним вмістом гелю в цементному камені. Усадка також залежить від витрати цементу і вмісту заповнювачів у бетоні [3]. Чим масніше бетон, тим вище його вологісна усадка. Деформації набрякання тим сильніші, чим вище витрати цементу, однак з підвищенням вмісту цементу при тому самому режимі вологості ступінь зволоження гелю знижується. Абсолютні ж значення деформації набрякання бетону набагато менші ніж деформації усадки.

#### ***4.2 Морозне руйнування бетону***

При морозному руйнуванні на бетон впливають не тільки температура і вологість, але і фазові перетворення води й осмотичні сили. Це досліджували С. В. Шестоперов, Г. І. Горчаков, Б. Г. Скрамтаєв, А. М. Підвальний,

В. Б. Ратинов [1-4] та інші. Установлено, що основну роль у процесах морозного руйнування бетону відіграє характер капілярно-пористої структури матеріалів, що впливає на швидкість тепломасообміну з довкіллям. Загальну пористість поділяють на капілярну, контракційну і гелеву. Морозостійкість будівельних матеріалів, у тому числі бетону, пов'язана головним чином з капілярною пористістю, яку необхідно звести до мінімуму, а для цього треба знижувати В/Ц до 0,3-0,4. Для її зменшення на 1 % треба підвищити витрату цементу на 3,3 кг/м<sup>3</sup>. Оскільки збільшення витрати цементу призведе до росту деформативності, найбільш доцільно регулювати співвідношення В/Ц за допомогою пластифікуючих добавок. Отже, при мінімальному В/Ц та оптимальній витраті цементу це забезпечить легкоукладувальність бетонної суміші, рівномірність розподілу пор по всьому об'єму і мінімальну загальну пористість [4].

Щоб пояснити особливості морозного руйнування цементного каменю і бетону, необхідно враховувати колоїдно-хімічні й осмотичні явища, що супроводжуються процесами фазового переходу води у лід. Уперше на цю обставину звернув увагу О.Є. Власов. Відповідно до його теорії перехід води в лід здійснюється в дві послідовні стадії: на першій стадії – при зниженні температури у воді утворюються більш великі асоційовані комплекси, що складаються з 3-4 молекул. Через нерівномірність розподілу температури в об'ємі бетону виникають ділянки з різними концентраціями цих комплексів, унаслідок чого з'являється осмотичний тиск, що при поступовому промерзанні сприяє переміщенню води від центру до периферії. Таким чином, у гелі цементного каменю тільки від дифузії води за рахунок різниці в концентраціях асоційованих комплексів можуть виникати значні напруження.

Досвід свідчить, що великі пори в осмотичному відношенні є небезпечними, тому що об'єм усього порового електроліту в них набагато більше об'єму льоду, що утворюється. Практично безпечні і дуже дрібні пори (особливо пори гелю), оскільки вода в них замерзає при більш низьких температурах, ніж звичайно. Найбільш небезпечні ті пори, в яких виникнення льоду з порового електроліту проходить досить швидко і разом з цим ступінь виморожування достатньо високий. При цьому різко змінюється концентрація розчинених солей і вода з гелю переходить у поровий електроліт. У результаті гель починає стискуватися. Таким чином, при замерзанні води в порах вода з гелю надходить у великі пори і гелеві перегородки між цими порами деформуються. Але для звичайних бетонів такий осмотичний тиск є небезпечним. Більш небезпечним є циклічний характер цих явищ, оскільки при розморожуванні вода рухається в протилежному напрямку і деформації періодично змінюють знак. Тобто на гелеві перегородки в зоні циклічної дії накоперемінних температур діє не тільки термічне напруження, але і впливають накоперемінні осмотичні сили. Вплив осмотичних явищ ні в якій

мірі не зменшує ролі деформацій, викликуваних розширенням льоду при його утворенні в порах. Але це може мати істотне значення тільки при наявності в бетоні замкнутих пор заповнених водою.

Тому при проектуванні морозостійких бетонів треба застосовувати диференційований підхід. По-перше, враховувати кліматичні умови служби бетону: кількість циклів заморожування і відтавання і найбільш низьку температуру. По-друге, брати до уваги властивості компонентів бетону і здійснювати підбір оптимального складу з мінімальною капілярною пористістю. Якщо водонепроникність не відіграє вирішальної ролі, то слід створювати цементний камінь, у структурі якого тонкі (небезпечні) капілярні пори чередуються з великими порами, заповненими повітрям.

Особливо інтенсивно руйнується бетон при заморожуванні з одночасним впливом розчинів солей. Цей вид фізичної корозії найбільш типовий для морських споруд. У цьому разі порушується не тільки термічна, вологісна, але і хімічна рівновага. Наприклад, температура замерзання повареної солі складає  $-21^{\circ}\text{C}$ , тому перехід розчину через його криоскопічне значення буде здійснюватися не через  $0^{\circ}\text{C}$  (як для звичайної води). Якщо така сіль потрапить на поверхню бетонної конструкції, і процес дії утвореного розчину цієї солі буде тривалим (кілька зимових місяців), то при повному розморожуванні внаслідок потепління бетон розвалиться на складові частини.

Марка за морозостійкістю призначається з урахуванням кліматичних умов за ДСТУ 4795-68 і СНіПом 2.01.01-82. Суворим кліматом вважається такий, коли середньомісячна температура знаходиться в межах від  $-10$  до  $-20^{\circ}\text{C}$ , а помірним – від  $0$  до  $-10^{\circ}\text{C}$ . Для одержання бетонів підвищеної морозостійкості використовують чисто клінкерні цементи зі вмістом  $\text{C}_3\text{A} \leq 8\%$ , а заповнювачі – щільні. Склади бетону підбирають так, щоб вони мали значну щільність з мінімальним В/Ц, мінімальну капілярну і загальну пористість. Для створення резервних пор рекомендується використовувати повітряновтягувальні і гідрофобні добавки.

При заморожуванні водонасиченого залізобетону відбувається набрякання бетону й укорочування арматури, що викликає зниження адгезії бетону до арматури. Щоб забезпечити необхідну морозостійкість залізобетону, важливо виключити або хоча б звести до мінімуму тріщини та інші дефекти бетонних конструкцій, які можуть виникати при їх виготовленні. Для цього використовують перевірені на практиці м'які режими теплової обробки і виключають висушування виробів.

#### ***4.3 Корозія від впливу солей***

Сольова корозія бетону – це вид фізичної корозії, який виникає в результаті кристалізації солей унаслідок капілярного підсмоктування і випару мінералізованих вод в умовах експлуатації бетону при позитивних

температурах. Особливо небезпечно, коли в порах бетону спочатку кристалізуються безводні солі, а потім з появою відповідних умов ці солі перетворюються в кристалогідрати. Такі перетворення, як правило, супроводжуються збільшенням об'єму твердої фази і виникненням значних внутрішніх напружень у тілі бетону. У такому випадку треба враховувати й термічні напруження, хімічні й фазові перетворення, що сприяють розвитку осмотичних явищ, а також циклічний характер впливу розчинів солей. Так, зміна температурних режимів вдень і вночі сильно змінює розчинність солей, умови підсмоктування і їх кристалізації, причому найбільш небезпечні в осмотичному відношенні добре розчинні солі [5, 6].

Для того, щоб запобігти цьому виду корозії, треба застосовувати бетони з відкритою пористістю не вище 2 % або захищати їх гідроізоляцією відповідно до СНіП 2.03.11-85.

#### ***4.4 Механічний знос***

Механічний знос теж відноситься до фізичних факторів і враховує всі види механічних впливів: удари хвиль, дію стирання завислих часток, ударні і вібраційні навантаження і т.п. Усі ці фактори необхідно враховувати при розрахунках конструкцій з бетону і з/б на міцність і довговічність.

Абразивний знос бетону і з/б проявляється внаслідок руху сипучого матеріалу по їх поверхні або ударно-стираної дії часток матеріалу, тобто спостерігається ефект чистого стирання або комплексний ефект. Абразивний знос у більшості випадків супроводжується корозійним зносом, чому сприяє наявність у сипучому матеріалі вологи і солей. До конструкцій, які експлуатуються під впливом подібних навантажень, відносяться бункери, лотки, лійки і т.д.

З метою захисту від ударних впливів бетонних і з/б конструкцій використовують захисні футеровки, наприклад, листи сталі, шлакове лиття, що має дуже високу корозійну стійкість. Таке лиття придатне і як покриття підлоги на підприємствах чорної металургії [7].

З усього різноманіття фізико-хімічних факторів, що впливають на довговічність цементного каменю, бетону і залізобетону, варто виділити осмос, контракційні явища і вилуговування. Вони можуть виступати як самостійні фактори, так і як супутні з іншими факторами.

#### ***4.5 Вплив осмотичних явищ на руйнування бетону***

Осмотичні явища спостерігаються у рівноважних колоїдних системах, де різниця хімічних потенціалів зв'язаної і вільної рідких фаз компенсується осмотичним тиском. Осмотичний тиск залежить від концентрації зовнішнього розчину (порового електроліту) і зв'язаний зі зміною електрокінетичних властивостей гідратних новоутворів, а також продуктів корозії, що мають дуже

малі розміри (стадія колоїдного ступеня дисперсності). Особливість взаємодії зовнішнього порового електроліту з міцеловим розчином колоїдних часток або гелів полягає в тому, що їхні об'ємні зміни залежать не тільки від осмотичного тиску і товщини дифузійного шару самих колоїдних часток (які характеризуються електрокінетичним потенціалом), але і від доннанівського потенціалу, знак якого обумовлений знаком потенціалевизначального іону колоїдної частки або гелю.

Найбільш яскравим прикладом руйнування бетону під впливом осмотичних сил є корозія бетону в результаті реакції взаємодії лугів цементу з заповнювачами у вигляді активного кремнезему. Цей вид корозії пов'язаний з тим, що цементний камінь, а також продукти його взаємодії із заповнювачами в тонких шарах здатні виявляти властивості, характерні для напівпроникних перегородок. Якщо по одну сторону такої перегородки знаходиться розчин якої-небудь солі, а по іншу вода або розчин цієї ж солі, але меншої концентрації, то розчинник проникає в більш концентрований розчин доти, поки концентрації по обидві сторони мембрани не вирівнюються. Коли ж концентрований розчин знаходиться в замкнутому осередку, оточений напівнепроникною плівкою (мембраною), усередині цього осередку виникає осмотичний тиск, що діє на її стінки.

Запобігти цьому виду корозії можливо такими заходами [4]:

- обмежити вміст лугів у цементі до 0,3 % (у перерахунку на  $\text{Na}_2\text{O}$ );
- по можливості використовувати тонкомелені гідравлічні добавки (в кількості не менше 15 % від маси цементу);
- регулювати пористість шляхом введення хімічних добавок.

На довговічність бетону впливають і контракційні явища, які супроводжують гідратацію цементу, що може тривати практично протягом усього терміну його експлуатації. У результаті цих явищ у цементному камені з'являються напруження розтягування, які зосереджуються на перемичках між мікропорожнинами. Величина напруження залежать від швидкості й ступеня гідратації клінкерних мінералів та інших факторів. В окремих випадках дія такого явища призводить до розриву плівок цементного каменю, що знижує його фізико-механічні властивості.

## ЛЕКЦІЯ 5

### ХІМІЧНА КОРОЗІЯ БЕТОНУ ТА СПОСОБИ ЗАХИСТУ ВІД НЕЇ

Хімічну корозію бетону і залізобетону викликають впливи рідких, газоподібних і пилоподібних середовищах. Корозія в рідких середовищах – це самий небезпечний й найпоширеніший вид корозії. За видами хімічної взаємодії іонів середовища з іонами порового електроліту бетону можна виділити дві групи реакцій корозії:

- обмінні хімічні реакції з утворенням легкорозчинних солей або важкорозчинних сполук, які не пов'язані між собою;
- реакції з утворенням важкорозчинних добре закристалізованих солей.

Аналіз реакцій першої групи показує, що найбільш небезпечними в розчині, який контактує з бетоном є катіони  $H^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $NH_4^+$ . Вони при взаємодії з гідроксильними іонами порового електроліту утворюють добре розчинні солі або незв'язані аморфні гідроксиди. При цьому знижується величина рН порового електроліту, що сприяє виникненню процесу гідролізу продуктів гідратації цементу і розвитку деструктивних процесів.

У протіканні реакцій другої групи особливе значення мають реакції з сульфат-іонами, а найбільш небезпечними є поєднання з катіонами  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  та  $Cu^{2+}$ . Розчини цих солей за агресивністю можна порівняти з сірчаною кислотою.

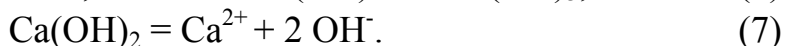
Використовують дві класифікації видів хімічної корозії бетону: за видом агресивного середовища і за механізмом агресивного впливу середовища на матеріал [5].

#### ***5.1 Корозія бетону першого виду***

Відповідно до класифікації В. М. Москвіна до першого виду хімічної корозії бетону й залізобетону відносять корозію вилуговування. Процес вилуговування виникає в цементному камені, бетоні або залізобетону при дії на них слабкомінералізованих вод. Вплив такого виду корозії зазнають наливні й ємкісні споруди, труби, греблі, мостові конструкції, причальні стінки морських і річкових портів, палі підвалин тощо. Вилуговування виникає в цементному камені і бетоні при дії вод з малою тимчасовою жорсткістю, що призводить до фізико-хімічного розчинення продуктів гідратації цементу, а для конструкцій, які працюють під напором таких вод спостерігається винос розчинених складових цементного каменю разом з водою, що фільтрується крізь конструкції. Поки немає фільтрації, усі гідратні сполуки цементного каменя знаходяться в рівновазі із  $Ca(OH)_2$ , розчинність якого досить висока і дорівнює 1,2 г  $CaO$ /л.



У процесі фільтрації вапно вилугується і починається східчасте розчинення всіх гідратних сполук цементного каменю за схемою (6) та (7):



Відповідно до СНіП агресивність води залежить від ступеня підвищення концентрації бікарбонат-іонів  $\text{HCO}_3^{1-}$ . При вмісті  $1,05 \text{ ммоль HCO}_3/\text{л}$  і менше – вода є слабоагресивною стосовно бетону з водонепроникністю W4, при W6 – середовище прийнято вважати не агресивним.

Відомо, що головні компоненти цементного каменю є стабільними тільки в контакті з поровою рідиною, в якій розчинено у певній концентрації вапно. При омиванні бетону водою або фільтрації води під тиском відбувається поступове вимивання вапна, тобто протікає процес вилугування. У першу чергу руйнуються багато основні сполуки, виділяючи в розчин гідроксид кальцію. У зв'язку з цим знижується його концентрація в рідкій фазі і розчиненню піддаються вже менш основні гідратні сполуки цементу. Уже при величині  $\text{pH} < 10,17$  розчиняються основні продукти гідратації цементу.

Швидкість корозії при вилугуванні залежить не тільки від швидкості розчинення складових частин цементного каменю, але й від хімічного складу води. Особливо важливий вміст у ній бікарбонату кальцію і вугільної кислоти. Так, якщо в контакті з бетоном знаходяться води з підвищеним вмістом бікарбонатів і карбонатів кальцію, то накопичення карбонатів кальцію в капілярах призводить до підвищення щільності бетону і зменшенню швидкості фільтрації. В іншому разі води розчиняють не тільки складові частини цементу, але навіть той карбонат, що утворився ще до контакту бетону з водою.

Для захисту бетону при корозії I-го виду існують такі заходи:

- а) застосування пуцоланового цементу або цементу з добавкою активного кремнезему;
- б) низьке В/Ц;
- в) інтенсивне ущільнення бетонної суміші (W4 – W8);
- г) застосування різних видів гідроізоляції.

## **5.2 Корозія бетону другого виду**

Другий вид корозії характеризується впливом на бетон розчинів кислот, лугів і магнезіальних солей.

**5.2.1 Корозія в мінеральних кислотах.** Найбільш небезпечна і розповсюджена з них кислотна корозія, що виявляється при впливі на бетон розчинів мінеральних кислот типу  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і органічних кислот: оцтової, мурашиної, масляної, щавлевої та ін. Ці процеси характерні для підприємств хімічної і харчової промисловості, а також при дії стічних вод.

Основним показником, характерним для цих середовищ є значення рН середовища, тобто негативний логарифм концентрації водневих іонів:

нейтральне середовище –  $\text{pH} (-\lg [\text{H}^+]) = 7$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  г-моль  $\text{H}^+/\text{л}$

кисле середовище –  $\text{pH} = 1$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-1}$  г-моль  $\text{H}^+/\text{л}$

лужне середовище –  $\text{pH} = 12$   $[\text{H}^+] = 10^{-12}$  г-моль  $\text{H}^+/\text{л}$

Під впливом мінеральних кислот, наприклад, соляної, бетон розчиняється внаслідок утворення легкорозчинних сполук і швидко руйнується:



Згідно зі СНіП 2.03.11-85 при  $\text{pH} < 4$  жоден зі звичайних видів цементу не витримує впливу кислих рідких середовищ. Звичайний портландцемент витримує вплив кислих вод із  $\text{pH} > 6$ , при цьому коефіцієнт фільтрації повинен складати менше 0,1 м/добу.

Отже, бетони на будь-яких видах цементу, що експлуатуються у водах із  $\text{pH} < 6,5$ , термодинамічно не стійкі, але по різному.

Кисла вода (1%-й розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) виявилася агресивною для всіх мінералів цементного клінкеру, однак за 3-4 тижні найбільше зруйнувалися зразки з  $\text{C}_3\text{A}$ , а зразки з  $\text{C}_2\text{S}$  і  $\text{C}_3\text{S}$  ще зберігали форму і деяку міцність. Знижена стійкість продуктів гідратації  $\text{C}_3\text{A}$  спостерігається навіть у чистій воді. Експерименти показали, що 1 % розчини  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  сильно роз'їдають бетон протягом декількох місяців. Фосфорна кислота менш агресивна щодо бетону через малу розчинність фосфату кальцію, що утворюється при цьому. Однак при підвищенні концентрації фосфornoї кислоти до 5 % руйнування відбувається досить швидко.

Таким чином, продукти реакції цементного каменя з розчинами кислот з малозмінними концентраціями в основному розчиняються і виносяться потоком, а швидкість корозії визначається швидкістю підведення агресивного середовища і площею поверхні контакту її з бетоном.

Особливий різновид корозії другого виду – вуглекислотна корозія. Відповідно до СНіП показником агресивності цього виду корозії є вміст у воді агресивного вуглекислого газу  $\text{CO}_2$ , який міститься в більшості ґрунтових і стічних вод. Якщо його концентрація знаходиться в межах 10-40 мг/л, то для бетону з показником водонепроникності  $W_4$  це середовище є слабоагресивним, при концентрації більше 40 мг/л для бетону з  $W_4$  – середньої агресивності, але неагресивне для бетону з показником водонепроникності  $W_8$ . Вугільна кислота дисоціює у воді в два етапи:



Частина вугільної кислоти, що утворюється шляхом розчинення вуглекислого газу, називається вільною. Вміст її у природних водах не перевищує 150 мг/л. Характер дії води, що містить цю кислоту, залежить від

таких факторів, як концентрація розчиненої вугільної кислоти, вміст іонів кальцію і бікарбонат-іонів, умов омивання конструкції, властивостей бетону. Якщо бетон був вже частково карбонізований, корозія в чистому вигляді виявляється в розчиненні карбонатної плівки на поверхні бетону:



При відповідних умовах може бути досягнутий стан рівноваги. Але якщо вода, в якій розчинена вільна кислота, рухається щодо бетону, вкритого карбонатною плівкою, і концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{HCO}_3^-$  не збільшуються, то карбонатна плівка розчиняється безперешкодно, тобто вугільна кислота є агресивною кислотою як для бетону, так і для металів, застосованих як арматура в з/б конструкціях. У всіх випадках, коли вміст вугільної кислоти у воді перевищує рівноважний, у порах цементного каменю не утворюється карбонат кальцію з вапна і кислоти. Карбонат кальцію може утворитися тільки при концентраціях кислоти нижче рівноважних. За даними І. Тільманса, вода, в якій вміст бікарбонатів-іонів складає більше 100 мг/л, практично не агресивна щодо бетону.

Характер контакту вод, що містять вуглекислоту, теж сильно впливає на механізм процесів взаємодії. Коли вода не рухається або рухається повільно, то між нею і твердою фазою цементного каменю може встановитися рівновага, агресивна кислота частково зв'язується з утворенням бікарбонату, а інша частина її є рівноважною, тобто неагресивною. Якщо ж вода рухається з великою швидкістю, то рівновага не встановлюється і корозія розвивається поетапно до повного руйнування бетону. Вона може дещо сповільнитися тільки за рахунок зменшення площі контакту бетону з агресивним середовищем.

При наявності фільтрації крізь тіло бетону води, що містить вуглекислоту, спостерігається специфічний характер руйнування. Спочатку фільтруюча вода за допомогою кислоти розчиняє  $\text{CaCO}_3$  і цементний камінь поступово насичується бікарбонатом (зона руйнування). Потім гідроксид кальцію з бікарбонатом утворює важкорозчинний карбонат кальцію, який заповнює мікротріщини і капіляри бетону, ущільнюючи його (зона ущільнення). Позбавлена кислоти вода в наступній зоні вилуговує складові частини бетону і процес корозії іде за механізмом корозії першого виду.

Щоб попередити конструкції з бетону від руйнування під впливом вуглекислотної агресії, використовують глиноземистий цемент. Менш стійким в цих умовах є пуцолановий цемент, швидше всього руйнується звичайний портландський. Введення до складу портландцементу 25 % тонкомолотого вапняку істотно підвищує його стійкість до вод з вмістом вуглекислоти [4].

**5.2.2 Корозія в середовищі солей-коагулянтів.** За загалькислотною схемою протікає процес корозії бетону і залізобетону у розчинах деяких солей, утворених катіонами слабкої основи й аніонами сильної кислоти. До них відносяться:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{Cl})_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ , що широко використовуються як коагулянти на водопровідних станціях. Агресія концентрованих розчинів цих сполук стосовно цементу виявляється в тому, що вони при дії на бетон викликають дифузію іонів  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і призводять до значного зниження рН (рН = 3) порової рідини. Крім цього на поверхні бетону утворюються гідроксид алюмінію і гіпс, які постійно видаляються з поверхні внаслідок гідродинамічного впливу. Незважаючи на те, що начебто б є необхідні складові для утворення ГСАК, він не утворюється через дуже низьке значення рН.

У розчинах коагулянтів при величині рН < 4 застосування бетонів на звичайному портландцементі навіть із захистом недоцільно, тому використовують кислотостійкі цементи підвищеної водостійкості на основі рідкого скла  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  і кремнієфтористого натрію з добавкою кислототривкого наповнювача, наприклад, діабазу, андезитового порошку, меленого піску і т.п. Але в нейтральних і лужних середовищах К4 застосовувати не можна, необхідно використовувати карбонатні породи.

**5.2.3 Корозія в органічних кислотах.** У практиці експлуатації деяких видів споруд спостерігається руйнування бетону і з/б кислими стічними водами, що містять органічні кислоти. Органогенна корозія також спостерігається на сільськогосподарських підприємствах та підприємствах харчової промисловості. З біологічно активним середовищем контактують гідротехнічні споруди, будівельні конструкції мікробіологічних виробництв.

Механізм впливу органічних кислот залежить від їхніх відносних молекулярних мас, чим вони більше тим більше їх агресивність. До низькомолекулярних кислот відносяться молочна, масляна, оцтова, винна, яблучна, щавлева і т.д. До кислот з високою відносною молекулярною масою відносяться: олеїнова, стеаринова, пальмітинова і т.д. Для бетонів найбільш небезпечними є жири та рослинні олії, які при взаємодії з водою піддаються гідролізу, внаслідок чого утворюються гліцерин й жирні кислоти, які руйнують бетон.

З перерахованих органічних кислот найбільш агресивною є молочна кислота. Її розчин руйнує пуцоланові, шлакопортландцементи, звичайний портландцемент, а глиноземистий цемент стійкий тільки до рН = 4. Аналогічно діє і масляна кислота. Оцтова кислота теж має агресивну дію. У 5 % розчині оцтової кислоти бетон руйнується вже через кілька місяців. Трохи стійкіший до її дії пуцолановий цемент і шлакопортландцемент, а глиноземистий стійкіше звичайного портландцементу тільки при концентрації кислоти до 0,5 %. Слабкі

розчини винної кислоти не викликають помітних руйнувань бетону, а яблучна кислота більш агресивна і навіть у невеликих концентраціях може призвести до серйозних руйнувань. Розчини щавлевої кислоти незначно впливають на бетон, оскільки утворюють на поверхні і порах бетону нерозчинний оксалат кальцію.

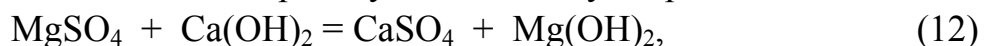
Всі органічні кислоти з високими відносними молекулярними масами мають на явну виражену агресивну дію, сила якої збільшується зі збільшенням відносної молекулярної маси. Руйнування від дії цих кислот буває більш сильним, коли бетон експлуатується в повітряному, а не у водному середовищі. Дія цих кислот викликає значне зниження значення рН цементного каменю. Так, бензойна кислота знижує рН порової рідини з 12,5 до 11,95, малеїнова – до 9,5.

Окрему групу складають органічні сполуки типу нафти, масел для опалювання, нафтових дистилятів, що, як правило, не роблять помітного впливу на затверділий бетон, оскільки їхні компоненти не можуть хімічно взаємодіяти зі складовими частинами цементного каменю. Легкі мінеральні олії вільно проникають у бетон. Рослинні, тваринні олії і жири шкідливі для бетону, оскільки в них є вільні органічні кислоти; вміст кислот сильно залежить від процесів окислювання жирів і масел. До їхнього складу входять гліцериди та інші складні ефіри, які в контакт з цементним каменем гідролізуються, розпадаючись на спирт і кислотні компоненти, що утворюють з гідроксидом кальцію відповідні солі. Агресивність рослинних і тваринних олій визначається їхньою в'язкістю, що характеризує ступінь проникання їх у бетон.

Олії типу кокосової, лляної, маслинової, пальмової, реп'яхової, тунгової, бавовняної, рибного жиру при постійному контакті з бетоном є агресивними. З ацетатів сильний вплив на бетон має ацетат амонію. Вважаються також агресивними фенол, крезол і їм подібні органічні сполуки.

Оскільки рН стічних і природних ґрунтових вод, що контактують з різними спорудами, набагато нижче 4, тому необхідно застосовувати більш водостійкі й безусадкові склади бетонів на основі рідкого скла. При затвердінні таких бетонів (із застосуванням рідкого скла, кремнієфтористого натрію і кислотостійких заповнювачів) утворюються желеподібний кремнезем і фтористий натрій, з яких формуються міцні, але не дуже щільні структури. Вони досить стійкі до дії концентрованих кислот (за винятком плавикової і гарячої фосфорної). Чим більше концентрація кислот і температура середовища, тим вище корозійна стійкість бетону.

**5.2.4 Магnezіальна корозія.** Магnezіальна корозія цементного каменя є дуже специфічною. В основі цього процесу лежать наступні реакції:



У результаті цих реакцій в обох випадках утворюється важкорозчинний осад у вигляді  $\text{Mg(OH)}_2$ . Крім цього знижується рН порової рідини до 10, що створює сприятливі умови для розчинення і гідролізу гідратних новоутворів цементного каменя. Підтримка величини рН відбувається за рахунок гідролізу і дифузії гідроксиду кальцію з глибинних шарів, але вже при 0,26 % концентрації  $\text{MgSO}_4$  весь гідроксид кальцію буде повністю витрачений. Експериментально встановлено, що чим більше агресивного розчину приходить на одиницю маси цементного каменя, тим більш низькою має бути концентрація  $\text{MgSO}_4$ , при якій цілком зникає  $\text{Ca(OH)}_2$ .

При дії розчинів  $\text{MgSO}_4$  треба враховувати специфічний вплив на цементний камінь не тільки іону магнію, але і сульфат-іонів. Він полягає в тому, що в поверхневих шарах бетону в основному протікають обмінні реакції іонів  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{OH}^-$  з утворенням  $\text{Mg(OH)}_2$ , а у внутрішніх шарах відбувається сульфоалюмінатна або гіпсова корозія.

У 1-2 % розчинах  $\text{MgCl}_2$  реакційна ємність порівняно невелика, і реакція між іонами магнію і  $\text{OH}^-$  звичайно здійснюється на зовнішній поверхні бетону, при цьому в порах бетону  $\text{Mg(OH)}_2$  утворює пухкий шар, що не є перешкодою для дифузії  $\text{Ca(OH)}_2$  до поверхні бетону. У зв'язку зі зниженням лужності у внутрішніх шарах бетону розвиваються процеси, характерні для корозії вилуговування (т.зв. корозія першого виду). При цьому в першу чергу руйнуються багатоосновні гідросилікати і гідроалюмінати кальцію, а потім менш основні і т.д. Тому введення в цемент активних мінеральних добавок сприяє підвищенню його корозійної стійкості в розчинах  $\text{Mg(OH)}_2$  низької концентрації.

Якщо концентрація розчинів  $\text{Mg(OH)}_2$  досягає  $\geq 5\%$ , то реакційна ємність системи стає настільки великою, що гідроксиду кальцію, який надходить із глибинних шарів до поверхні бетону, уже недостатньо для своєчасної нейтралізації  $\text{MgCl}_2$ . Тоді іони магнію дифундують углиб бетону і руйнують усі гідратні новоутвори цементного каменя.

Для боротьби з магnezіальною корозією необхідно забезпечити максимальну щільність бетону, а при дуже високих концентраціях передбачити ще й захист поверхні обмазувальною ізоляцією:

- при слабкому ступені агресії – бітумні або бітумнолатексні склади;
- при середньому ступені – асфальтобетонна обмазка або мастика на основі епоксидних смол.

Можна застосовувати обклеювальну ізоляцію рулонними матеріалами (руберойд, гідроізол, ізол, брізол) із притискною стійкою зі штучних каменів

(цегла, плитка, шлакоситал або кам'яне лиття), а також хімічно стійкі плівкові матеріали (поліетилен, ізобутілен, полівінілхлорид).

Оцінка ступеня агресивності кислих рідких середовищ і розчинів магнезійних солей щодо бетону і вибір протикорозійного захисту здійснюють за СНіП 2.03.11-85 [1].

*Корозія в лужних середовищах.* Для бетону небезпечні розчини лугів з концентрацією  $> 50$  г/л. У результаті дії на бетон таких розчинів розчинність  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  значно знижується, але одночасно різко зростає розчинність кремнезему і полуторних оксидів. Найбільш агресивно на бетон діють розчини  $\text{NaOH}$ , потім розчини  $\text{KOH}$ , аміаку і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Найбільшу стійкість до розчинів лугів мають бетони на пуцоланових і шлакопортландцементях. Вибираючи склад бетонів для таких середовищ, необхідно приділяти увагу вибору заповнювачів. При високих концентраціях лугів найбільш ефективні щільні карбонатні породи.

## ЛЕКЦІЯ 6

### СУЛЬФАТНА КОРОЗІЯ БЕТОНУ ТА КОРОЗІЯ ТРЕТЬОГО ВИДУ

Механізм корозії третього виду обумовлений виникненням внутрішніх напружень, що утворюються внаслідок накопичення в порах і капілярах бетону важкорозчинних солей. Цей процес може бути результатом кристалізації продуктів хімічних реакції і наслідком процесу кристалізації при поглинанні солей з агресивних розчинів. Найбільш поширеною корозією цього виду є сульфатна корозія.

#### **6.1 Сульфатна корозія**

Присутність у воді сульфат-іонів може призводити не тільки до підвищення розчинності компонентів цементного каменю, але і викликати обмінні реакції, що супроводжуються випаданням в осад таких кристалічних продуктів, як гідросульфоалюмінат кальцію (ГСАК) і гіпсу, що накопичуються в порах і капілярах бетону і сприяють виникненню в ньому внутрішніх напружень і руйнуванню. Кристалізація еtringіту супроводжується збільшенням об'єму приблизно у 4,76 разів.

Зовнішні ознаки і швидкість протікання сульфатної корозії визначаються концентрацією сульфат-іонів, видом катіону, хімічним і мінералогічним складом в'язучого. У ґрунтових, стічних та інших водних середовищах найбільш часто зустрічаються сульфати кальцію, натрію, калію і магнію. Перших три сульфати можуть служити середовищем для утворення ГСАК, а дія сульфату магнію знижує концентрацію вапна в поровій рідині цементного каменю, тому ГСАК утворитися не може. Під впливом сульфат-іонів у порах бетону можуть утворюватися три основні сполуки:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Можливість появи кожної з них визначається термодинамічними умовами, що виникають при змішанні рідкого агресивного середовища, яке містить сульфат-іони, і порового електроліту, що знаходиться в контакті з твердими продуктами гідратації цементного каменю і зернами заповнювача.

Проведені В. І. Бабушкіним [8] термодинамічні розрахунки показали, що утворення еtringіту  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  можливе при  $\text{pH} > 10$  і низкої концентрації сульфат-іонів, моносульфату  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) – при  $\text{pH} = 12,5$  і дефіциті сульфат-іонів. Тому в складі продуктів сульфатної корозії обидві сполуки практично не фіксуються. Експерименти показали, що більше всього ГСАК утворюється, коли концентрація сульфат-іонів знаходиться в межах 1000-1500 мг/л, що відповідає вмістові сульфат-іонів у насичених розчинах гіпсу. Присутність в агресивному розчині солей типу  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaNO}_3$  з концентраціями, не меншими вмісту сульфат-іону в розчині,



перешкоджає утворенню кристалів ГСАК, тому що він починає розчинятися, і зниження в розчині концентрації вапна до значення менш 0,027 г/л приводить до остаточного розкладання ГСАК.

Таким чином, механізм руйнування цементного каменю і бетону під дією сульфатів виглядає так. Незалежно від типу кристалічних ґрат і від того, як змінюється об'єм системи, накопичення твердої фази в обмеженому поровому просторі завжди викликає виникнення у стінках пор напруження, що їх розриває. Кристалізація гіпсу в порах цементного каменю починається при наявності в них насиченого розчину вапна ( $\sim 1200$  мг/л) і досягненні концентрації  $\text{CaSO}_4$ , рівної 1500 мг/л. Якщо ж у розчині немає гідроксиду кальцію та інших солей, кристалізація гіпсу починається при більш високій його концентрації, а саме 2020-2040 мг/л. У незруйнованому цементному камені вид катіонів також деякою мірою впливає на величину мінімальної концентрації, що необхідна для кристалізації гіпсу. Так, для розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  мінімальна концентрація повинна складати 1980 мг/л, а для  $\text{MgSO}_4$  – 1800 мг/л. Під час протікання цих реакцій концентрація вапна знижується і призводить до утворення розчину гіпсу. Весь кальцій з гідроксиду кальцію порової рідини, переходить у гіпс, якщо концентрація  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  дорівнює 3040 мг/л, а  $\text{MgSO}_4$  – 2570 мг/л. Якщо ж концентрація сульфатів у розчині менше 0,18 %, гіпс не кристалізується і єдиною твердою фазою при взаємодії цементного каменю з сульфатами є ГСАК. Однак наявність ГСАК і гіпсу серед продуктів корозії цементного каменю і бетону сама по собі ще не може вважатися ознакою сульфатної корозії. Більш того, у цементному камені у певних умовах ГСАК являє собою елемент структури, а в гідратованому сульфатно-шлаковому цементі він є одним з головних структурних компонентів. Разом з тим відомі випадки, коли в бетоні, зруйнованому дією сульфатних вод, не вдавалося знайти кристали ГСАК.

Утворення відкладень гіпсу, незважаючи на значну його кількість, не завжди супроводжує небезпечні об'ємні деформації матеріалу. Слід відзначити, що властивості цементного гелю і процеси, що відбуваються в порах і капілярах, обумовлюють найважливіші характеристики бетону. Напівтверда гелеподібна маса присутня у всіх гідратованих цементах, а відносне зниження її кількості може бути досягнуто, зокрема, пропарюванням. На ранніх стадіях гідратації встановлюється висока концентрація іонів і насамперед кальцію. Гель, що знаходиться в енергетичній рівновазі з поровою рідиною, має здатність набухати і тим більше, чим вище початкова концентрація вапна. Залежно від стану продуктів корозії дифузія  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  може бути різною: якщо вона протікає інтенсивніше, ніж дифузія іонів агресивного розчину в тіло бетону, на зруйнованій поверхні останнього утворюються кристали двоводного гіпсу.

Руйнування бетону при дії розчинів сульфатів пояснюється ще і виникненням осмотичного тиску позитивного знаку, коли тиск спрямований зсередини назовні, що і призводить до виникнення тріщин або навіть повного руйнування бетону. Для захисту від сульфатної корозії використовують добавки у вигляді летючої золи, що містить низькоосновні алюмінати кальцію, які майже повністю зв'язують гідроксид кальцію, який виділяється при гідратації цементу і цим забезпечують підвищення стійкості бетону до впливу сульфатвмісних середовищ. Стійкість гіпсоцементно-пуцоланових і гіпсошлакоцементних в'язучих у сульфатних середовищах обумовлена пониженою концентрацією СаО, оскільки СаО нейтралізується пуцолановими добавками або шлаками.

Таким чином, сульфатостійкість цементних бетонів і розчинів залежить від фізико-хімічних характеристик порової рідини, зміна яких у період ранньої гідратації забезпечує той чи інший ступінь сульфатостійкості матеріалу. Зменшення вмісту алюмінію в цементі є визнаним способом підвищення сульфатостійкості, оскільки зменшується імовірність утворення ГСАК під дією сульфатів. Аналогічного ефекту можна чекати при зміні характеристик порової рідини, які призводять до зниження осмотичного тиску за рахунок видалення з неї якомога більшої кількості вапна в період ранньої гідратації.

Іншими заходами боротьби із сульфатною агресією є застосування сульфатостійкого або низькоалюмінатного портландцементів, застосування бетонів підвищеної щільності та різних обмазок, ізоляції рулонними і плівковими матеріалами, пластбетонами.

## ***6.2 Корозія в розчинах солей***

Цей вид корозії є характерним в умовах теплого і сухого клімату при наявності у ґрунті концентрації водорозчинних солей більше 1 % або високого рівня ґрунтових вод з мінералізацією не менше 3 г/л. При відповідних температурно-вологісних умовах ряд солей з безводної або маловодної своєї форми ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) переходить в порах цементного каменю до висоководної форми кристалогідратів ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і т.п.). Таке перетворення супроводжується збільшенням об'єму твердої фази в 1,5-3 рази і значними деформаціями.

Відкладення солей у порах цементного каменю можливе і при їх кристалізації із солених розчинів внаслідок капілярного підсмоктування і випару води. Наприклад, при підсмоктуванні розчину 5 %-ної концентрації кристалізаційний тиск може досягати для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 4,4,  $\text{MgSO}_4$  – 3,6,  $\text{NaCl}$  – 2,7,  $\text{CaSO}_4$  – 0,09 МПа.

Внаслідок солевої корозії у ряді південних регіонів відмічається руйнування конструкцій на висоті 10-50 см від поверхні ґрунту. Тому ефективними заходами для захисту бетону від дії солевої корозії є підвищення

його щільності і введення до складу бетону гідрофобізуючих добавок, які зменшують капілярне всмоктування, наприклад, етиленсиліконат натрію, бавовняне мило, милонафт у кількості приблизно 0,1 %.

До корозії третього виду належить також руйнівний процес хімічної взаємодії між компонентами бетонної суміші, наприклад, процес взаємодії лугів, які містяться в цементі, і кремнеземом заповнювачів. У складі портландцементу є до 1-1,5 % розчинних сполук (в перерахунку на  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Їх джерелом є глинисті компоненти шихти і зола палива. Значна частина лугів потрапляє в шихту з пилом печей, який повертають при випалі цементу. Деякі модифікації кремнезему, такі як тридиміт, крістобаліт, кремнеземисте скло, опал, опока, трепел, халцедон та ін. набувають реакційної активності у лужному середовищі. Реакції таких видів кремнезему з лугами цементу призводять до утворення продуктів, що дуже збільшуються в об'ємі, що призводить до виникнення руйнівного тиску в тілі бетону. Причому заповнювач, в якому міститься розчинних видів кремнезему більше 50 ммоль/л, вже є здатним до взаємодії з лугами цементу.

Найбільш дієвим способом запобігання такого виду корозії є обмеження вмісту лугів у цементі до 0,6 % або введення до цементу активних мінеральних та деяких інших видів добавок, наприклад, вуглекислого літію, альбуміну та ін.

### ***6.3 Газова корозія бетону***

Бетон і залізобетон руйнуються також внаслідок взаємодії з різними газами. У повітряно-сухих умовах експлуатації конструкцій агресивність газів на бетон незначна. Але при підвищенні відносної вологості й температури навколишнього середовища корозія може виявитися настільки небезпечною, що призводить до швидкого виходу з ладу всі конструкції будівлі. На відміну від корозії бетону і з/б у рідких агресивних середовищах процеси корозії арматури, що відбуваються у газоповітряному середовищі, як правило, визначають швидкість руйнування конструкцій.

Механізм дії на бетон діоксиду сірки, сірководню, хлористого водню, хлору, вуглекислого газу полягає в наступному. Проникаючи в пори бетону, газ у першу чергу нейтралізує гідроксид кальцію, а потім вступає у взаємодію з гідросилікатами та іншими гідратними новотворами цементу. Залежно від типу газу утворюються важкорозчинні сполуки, наприклад, гіпс,  $\text{CaCO}_3$  і т.п. або добре розчинні продукти, такі як  $\text{CaCl}_2$  та ін. [9].

Необхідні умови агресивного впливу газів на бетон – підвищена відносна вологість атмосфери і відповідна рівноважна вологість бетону або утворення конденсату на поверхні чи в його товщі. Нижня межа відносної вологості, при якій вплив на бетон агресивних газів є безпечним дорівнює 40-45 %. Це пояснюється тим, що через капілярно-пористу структуру бетону кількість вологи, що утримується на поверхні пор і капілярів, недостатня, щоб утворити

два або більше молекулярних прошарків, які вже мають властивості рідкої води, оскільки конденсований її стан обумовлений силами адсорбції.

Для визначення корозійного стану порового електроліту стосовно складових частин цементного каменю і арматурної сталі, що знаходяться в контакті з кислими газами, використовують рівноважні значення рН, які наведені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Види продуктів корозії залежно від рН середовища

Вид газу	Продукт корозії	Значення рН
SO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7,2
H <sub>2</sub> S	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7,2
CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	8,5

За впливом на бетон агресивні гази можна розподілити на три групи.

До першої групи можна віднести CO<sub>2</sub>, HF, фтористий кремній, що утворюють з цементним каменем у поверхневому шарі бетону нерозчинні й важкорозчинні солі, які кольматують його пори. У результаті підвищується щільність бетону, знижується дифузійна проникність газів і уповільнюється швидкість їхньої взаємодії з цементним каменем. Найбільший інтерес серед цих кислих газів викликає CO<sub>2</sub>, якого в атмосферному повітрі міститься до 0,03 %. У промислових повітряних середовищах його концентрація може перевищувати 0,1 %. Цей постійно діючий фактор забезпечує протікання карбонізації в бетоні незалежно від присутності в повітрі інших газів, що дозволяє вважати карбонізацію бетону одним із процесів, які визначають швидкість нейтралізації бетону при дії на нього суміші кислих газів. Інші кислі гази, як правило, вже взаємодіють з частково карбонізованим зовнішнім шаром бетону.

Карбонізація підвищує міцність бетону на 40-70 %, на 5 % зменшує пористість та водопоглинення і хоча цей процес супроводжується усадкою до 1,6 мм/м, але тріщини в бетоні не утворюються. Тому для бетону CO<sub>2</sub> прийнято вважати безпечним. Але для з/б вуглекислий газ є агресивним, тому що він реагує з гідроксидом кальцію і продуктами гідратації цементу, в результаті чого величина рН порового електроліту знижується з 12,6-13 до 8,5-9, а це вже небезпечно для арматурної сталі, пасивність якої забезпечується при рН > 11,8.

До другої групи віднесені діоксид сірки і сірководень, що утворюють з бетоном важкорозчинні кальцієві солі. Продуктом взаємодії в кінцевому підсумку є двоводний гіпс, що приводить до збільшення обсягу вихідних продуктів приблизно у 2 рази, і, як наслідок цього, виникненню в захисному шарі бетону значних напружень і тріщин. Тому діоксид сірки і сірководень небезпечні для бетону. Особливо небезпечні ці гази для арматурної сталі, тому величина рН знижується до 8 більш інтенсивно, а глибина нейтралізації поверхневого шару бетону за два роки досягає 10 мм і більше [10].

Третя група представлена хлористим воднем, молекулярним хлором, парами йоду і броду, оксидами азоту. Ці гази утворюють з гідроксидом кальцію легкорозчинні солі. Для арматурної сталі найбільш небезпечними є галогеновмісні гази ( $\text{HCl}$  і  $\text{Cl}_2$ ). Так, при вологості повітря 60 % і концентрації  $\text{HCl}$  10 мг/л вже через 10 місяців експлуатації конструкції починається руйнування бетону, глибина нейтралізації складає 8 мм, а рН становить  $< 7$ . Оксиди азоту утворюють кальцієві солі, що не стимулюють корозію арматури, але ці оксиди знижують рН і депасивують сталеву арматуру залізобетону.

Вибір складів бетону і видів протикорозійного захисту здійснюють у відповідно до СНіП 2.03.11-85 [1] залежно від ступеня агресивності газів стосовно бетону і залізобетону:

- для слабкоагресивних середовищ товщина захисного шару бетону в залізобетонних конструкціях повинна складати не менше 20 мм, а марку бетону за водонепроникністю треба забезпечувати не нижче W4;
- для середньоагресивних середовищ товщина захисного шару бетону повинна складати 20 мм, а марка бетону за водонепроникністю – не нижче W6;
- для сильноагресивних - товщина захисного шару бетону повинна складати 25 мм, а марка бетону за водонепроникністю – не нижче W8.

Крім цього рекомендується застосовувати лакофарбові покриття першої і другої груп з товщиною лакофарбового шару від 0,1 до 0,15 мм, для середньоагресивних – з товщиною лакофарбового шару від 0,15 до 0,2 мм, сильноагресивних – від 0,2 до 0,25 мм.

До першої групи лакофарбових покриттів відносяться алкідні, масляні, нітроцелюлозні, полімерцементні, органосилікатні, полівінілацетатні, кремнійорганічні рідини, до другої – перхлорвінілові і на сополімерах вінілхлориду, до третьої – кремнійорганічні, поліуретанові, епоксидні, епоксидно-фенольні, хлоркаучукові, тіоколові; до четвертої – епоксидні, епоксидно-фенольні покриття і хлорсульфірований поліетилен.

## ЛЕКЦІЯ 7

### ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ ЗАЛІЗОБЕТОНУ

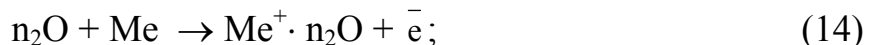
#### *7.1 Протікання корозійних процесів залізобетону за електрохімічним механізмом*

Досвід експлуатації залізобетонних конструкцій свідчить, що однією з причин їх передчасного руйнування є корозія сталевих арматур, виникненню і прискореному протіканню якої сприяє корозія самого бетону. Процеси корозії арматурної сталі в залізобетоні мають електрохімічний характер і підкоряються закономірностям, за якими протікає електрохімічна корозія металів. Але в зв'язку з тим, що арматурна сталь у з/б завжди знаходиться під захисним шаром бетону, необхідно враховувати специфіку цього процесу.

Швидкість корозії арматури залежить як від властивостей самої сталі, так і від властивостей і структури бетону, товщини захисного шару, характеру навколишнього середовища. Захисний шар бетону захищає арматуру від зовнішнього середовища, але не ізолює її повністю. Варто сказати, що бетон завжди є проникним для води і кисню – основних необхідних речовин процесу електрохімічної корозії сталі.

Відомо, що корозія металів найчастіше відбувається за електрохімічним механізмом, для чого необхідне виконання таких умов:

- 1) наявність різниці потенціалів між окремими ділянками поверхні металу, тобто його електрохімічна неоднорідність;
- 2) наявність електролітичного зв'язку між цими ділянками;
- 3) активний стан поверхні на анодних ділянках, де метал руйнується (розчиняється) за схемою



- 4) наявність достатньої кількості кисню, необхідного для асиміляції (уподібнення) надлишкових електронів на катодних ділянках поверхні металу:



Оскільки структура сталі і контактний шар бетону в її поверхні неоднорідні, то наявність різниці потенціалів між окремими ділянками поверхні металу має місце завжди.

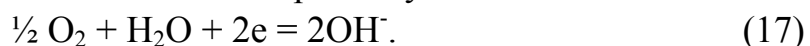
Важливою особливістю цементного бетону є лужність рідкої фази, насиченої  $Ca(OH)_2$ . Пористість же бетону сприяє активній взаємодії його із середовищем. Тому відсутність корозії арматури в бетоні обумовлена пасивністю сталі в лужному середовищі, тобто нездатністю до розчинення за наведеною вище реакцією (14), а якщо процес розчинення металу має місце, то це пов'язано з умовами виготовлення конструкції або процесом експлуатації.

Анодний процес на поверхні арматурної сталі являє собою реакцію окислювання заліза:



Анодний процес проходить тим легше, чим вище вологість бетону. Причиною цього можуть бути збільшення числа контактів поверхні сталі з електролітом у порах бетону і полегшення переміщення іонів на поверхні арматури.

Катодний процес, при наявності високолужного середовища, протікає з кисневою деполяризацією, тобто відбувається відновлення кисню з перетворенням його в присутності води в іон гідроксиду:



При реальних умовах служби з/б у бетоні будь-якої щільності вміст кисню в порах набагато більший, ніж це необхідно для одержання захисних плівок на арматурі. Величина потенціалу арматурної сталі в бетоні з різними добавками (наприклад,  $\text{CaCl}_2$ ) може на 0,5 В відрізнятися від потенціалу в звичайному бетоні. Це призводить до утворення електронегативного поля між анодом і катодом. Крім того, великий вплив на розвиток процесів корозії має відношення площ катодних ( $S_k$ ) і анодних ( $S_a$ ) поверхонь. Якщо опірність бетону мала і відношення  $S_k/S_a$  достатньо значне, арматурна сталь у зонах з низьким значенням рН може піддаватися сильній корозії. Об'єм продуктів корозії заліза більше, ніж у вихідного металу, що призводить до руйнування захисного шару бетону.

## **7.2 Поводження арматури в залізобетоні та способи її пасивації**

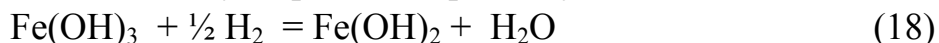
Арматурна сталь може стати пасивною, коли створити середовище, що окислює. А це складне завдання, тому що на залізобетон можуть ще впливати різні агресивні агенти, наприклад, кислі гази. Для того щоб попередити виникнення корозії, важливо визначити термодинамічні умови протікання електрохімічних реакцій і залежність їхнього окислювально-відновного потенціалу  $E_h$  від рН середовища. Окислювально-відновний потенціал не залежить від природи металу. Якщо значення рН середовища електроліту недостатнє для того, щоб іон двовалентного заліза, що утвориться на аноді, сформував захисну плівку безпосередньо на поверхні аноду, то арматурна сталь піддається корозії.

За певних умов метал, який знаходиться під впливом корозійних процесів, може покриватися безпористим шаром продуктів реакції, наприклад оксидом, що перешкоджатиме безпосередній взаємодії металу й електроліту, тобто наступить пасивний стан металу. Цей стан виникає при потенціалах вище деякого значення, що залежить від природи і складу електроліту, і значення рН. Встановлено, що на залізі пасивуюча плівка складається з  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  або  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,

кристалічні грати яких подібні. Ця плівка має товщину від 20 до 100 Å, тому градієнт потенціалу в ній досягає  $3 \cdot 10^{-6}$  В/см, що викликає протікання невеликого електричного струму через пасивні аноди за рахунок переносу іонів металу в порах плівки. Оскільки безпосередньо розчинятися може тільки пасивуюча плівка, постійна товщина якої підтримується за рахунок анодного процесу під нею, то швидкість корозії дуже мала.

З'ясуванню термодинаміки утворення і стійкого існування різних захисних плівок на залізі у вигляді сполук Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, FeOOH, Fe(OH)<sub>3</sub> і іонів двовалентного і тривалентного заліза присвячені дослідження В. І. Бабушкіна та ін. [8]. Вони показали, що в лужній зоні (рН > 7) найбільш термодинамічно стійким продуктом є Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У присутності кисню (Р<sub>О<sub>2</sub></sub> = 0,021 МПа) і при активній концентрації іонів заліза, яка дорівнює 1 ммоль/л, самим стійким у термодинамічному відношенні продуктом є Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Розрахунки також показали, що крім зазначених продуктів у лужних середовищах ймовірне утворення Fe(OH)<sub>2</sub>, FeOOH, Fe(OH)<sub>3</sub>. Таким чином, можна зробити висновок, що для збереження арматурної сталі в з/б, крім великого значення рН, потрібно створити щільну структуру з замкнутими порами, заповненими воднем або інгібіруючими газами.

Присутність водню запобігає утворенню гідроксиду:



Застосування добавок до бетону у вигляді летючих інгібіторів приводить до створення пасивних адсорбційних плівок на поверхні сталі. Крім цього летючі інгібітори, заповнюючи пори, зменшують парціальний тиск кисню в повітрі. У такий спосіб пасивність досягається в присутності досить сильного окислювача, на чому і заснована дія пасиваторів, таких як хромати, нітрити та ін.

Підвищення величини рН в бетоні сприяє тому, що кількість розчиненого кисню в поровому електроліті стає достатнім для збереження пасивності заліза. Різке зниження рН (при прониканні кислих газів) змінює рівновагу. Тому в лужному середовищі бетону при рН > 11,8 для корозії арматури контролюючим є анодний процес, якщо ж рН < 11,8, то утворення і наступна стійкість захисних плівок малоймовірні і контролюючим може виявитися катодний процес. Для захисту арматурної сталі при катодному контролі потрібна дуже надійна ізоляція арматури від повітряного середовища. Продукти ж корозії, що утворюються внаслідок вторинних процесів в електроліті, сталь не пасивують.

Запобігати корозії арматурної сталі в цементних бетонах доцільно за допомогою прийомів і способів, що забезпечують лужне середовище (рН ≥ 12) по всій поверхні контакту порового електроліту з арматурною сталлю. Це гарантує анодний контроль корозійного процесу. Вдаватися до повної ізоляції арматурної сталі від кисню повітря і водяної пари слід тільки в тих випадках,



коли заздалегідь відомо, що рН у поровому електроліті бетону при агресивному впливі буде значно знижуватися.

Важливим питанням є розгляд кінетики корозії арматурної сталі. Мірою швидкості корозії є кількість електрики, що протікає між катодними й анодними ділянками. Величина швидкості визначається омичним опором електроліту. Поки корозійний елемент не замкнутий (тобто корозія відсутня), анодний і катодний електроди мають свої початкові потенціали. Як тільки відбувається замикання і корозійний елемент починає функціонувати, концентрація іонів двовалентного заліза у поверхневому шарі аноду різко зростає (їхнє відведення вглиб розчину і можливі хімічні реакції залежать від іонного складу електроліту). Потенціал анодного електроду зрушується у бік позитивних значень. У той же час на катоді через недостатньо швидке зв'язування електронів, що надходять з анода, зсув потенціалу здійснюється у бік негативних значень. Таким чином, первісна різниця потенціалів електродів після поляризації стає меншою і сила корозійного струму набагато знижується.

Неоднозначність потенціалу сталі пояснюється тим, що на нього впливають не стільки концентрація власних іонів, скільки  $E_h$  (тобто окисна здатність середовища), рН і процеси, що протікають на її поверхні. Значення потенціалу сталі залежить від вологості і проникності бетону для кисню.

Дуже велике значення має вміст кисню в розчині. Кисень – гарний деполяризатор, його присутність збільшує швидкість корозії арматури. З іншого боку, під впливом кисню у деяких умовах створюються міцні захисні плівки, причому чим більше кисню в розчині, тим легше вони утворюються. У лужних середовищах інгібіторні властивості кисню виявляються значно сильніше, ніж у кислих, через меншу розчинність захисних плівок [9].

Важливий і той факт, що для бетону навіть при невеликій вологості характерна іонна провідність. Через складність макро- і мікрокапілярної структури фізико-хімічні властивості електроліту бетону сильно відрізняються від звичайних рідких електролітів, і ці властивості безупинно змінюються в часі. Крім цього тверда структура бетону теж може мати фазові зміни внаслідок процесів твердіння цементу і взаємодії продуктів гідратації з іонами середовища. Різні переміщення в бетоні можуть здійснюватися в результаті фільтрації під тиском, капілярного підсмоктування, електроосмотичних явищ, що надає руху поровій рідині, при цьому може знаходитися в русі і газоподібна фаза. Тому важливо знати, як залежить корозійна активність бетону від повітропроникності.

На ступінь вологості бетону і його аерованість сильно впливає температура, що, в свою чергу, пов'язано з кінетикою дифузійних і електродних процесів. Різкі періодичні температурні зміни можуть зруйнувати структуру як самого бетону, так і контактного шару на межі арматура - цементний камінь. Процеси корозії сталі посилюються з появою на поверхні

бетону тріщин, що полегшують доступ вологи, кисню, кислих газів і агресивних солей. При значній вологості бетону, коли він має значну електричну провідність у зоні тріщини, може функціонувати концентраційна пара. Існування такої пари обумовлено різницею значень рН електроліту, що стикається зі сталлю (рН знижено, захисні плівки зруйновані – це анод) і під шаром бетону на певній відстані від неї (рН високе, наявність захисних плівок – це катод). У такому разі допускається можливість омичного контролю. При підвищенні вологості шляхом заповнення пор і капілярів водою дифузія кисню може бути утруднена – тоді омичний контроль заміниться катодним. При повному насиченні бетону водою, тобто для підводної зони споруди при розкритті тріщини до 0,5 мм корозія арматури припиняється. Дія контраційної пари може посилюватися дією мікропари, яка є наслідком диференціального напруження, що виникає в арматурі при розтягуванні, в зоні тріщини і під шаром щільного бетону. Більш напружена ділянка завжди стає анодом, а менш напружена – катодом.

У загальному балансі корозійних процесів арматурної сталі в тріщинах потрібно враховувати і вплив іншої концентраційної макропари, що може з'явитися внаслідок різної концентрації кисню в зоні тріщини і під шаром щільного бетону. У цьому випадку катодом служать ділянки арматури, що знаходяться в зоні відкритої тріщини, а анодом – ділянки під щільним шаром бетону.

Однак величина рН середовища не може однозначно характеризувати стан сталі в бетоні, тому що в ньому можуть знаходитися іони, які активізують, наприклад, іони хлору. Тому навіть якщо потенціал арматури має велике негативне значення, вона буде активною і при високому рН. Судити про електрохімічний стан сталі в бетоні можна за її здатністю поляризуватися. Пасивна сталь на відміну від активної дуже сильно поляризується, тобто її потенціал різко зміщується в позитивну сторону вже при малій щільності накладеного струму.

Для забезпечення стійкості арматурної сталі в бетонах необхідно, щоб бетони мали пасивуючу дію щодо арматури. Крім того, їхня щільність повинна бути такою, щоб протягом усього терміну експлуатації конструкції захисний шар не був нейтралізований кислими газами і рідинами, а в самої поверхні сталеві арматури не відбувалося скупчення небезпечної кількості іонів, агресивних стосовно сталі.

Довговічність залізобетонних конструкцій в умовах впливу агресивних середовищ забезпечується вибором складу бетону, товщиною його захисного шару, надійного протикорозійного захисту та ін. (табл. 4).

Таблиця 4 – Вимоги до залізобетонних конструкцій залежно від ступеня агресивності експлуатаційних середовищ

Показник	Агресивність середовища		
	слабка	середня	сильна
Мінімальна товщина захисного шару, мм:			
– плит, полиць, ребристих плит, стінових панелей	15	20	20
– балок, ферм, колон, ребер, плит	20	20	25
Припустима ширина розкриття тріщин для ненапружених конструкцій, мм	0,2	0,15	0,1
Категорія тріщиностійкості для попередньо напружених конструкцій	3	2	2
Марка бетону за водонепроникністю	W4	W6	W8

### 7.3 Електрокорозія залізобетону та способи захисту

В основі електрокорозії цементного каменю, бетону і залізобетону під дією електричного струму лежать електрохімічні й електроосмотичні процеси, що виникають під дією постійного і змінного струму. Впливу електричного струму піддаються всі компоненти залізобетону: цементний камінь, заповнювачі й арматурна сталь. Швидкість електрокорозійних процесів у залізобетоні залежить від виду і параметрів струму, характеру його зміни, властивостей залізобетону та довкілля, включаючи температурно-вологісний режим, провідність, наявність агресивних компонентів.

Найчастіше електрокорозію залізобетону викликають блукаючі струми, джерелом яких можуть бути трамвайні колії, електрифіковані залізниці, метрополітен, внутрішньозаводський та інший промисловий транспорт, електричні установки електролізних цехів підприємств, лінії електропередачі постійного струму системи провід-земля. Корозійний стан споруд, що знаходяться під впливом блукаючих струмів, визначають виміром потенціалу, сили, напрямку і щільності струму в конструкції. При вході струму в конструкцію утворюється катодна зона, а на виході – анодна. Анодні ділянки в бетоні мають позитивний потенціал щодо навколишнього середовища, а катодні – негативний. У всіх випадках електродом може бути тільки метал, тобто в з/б анодом і катодом можуть служити ділянки арматурної сталі або інших металевих конструкцій, що стикаються з бетоном.

По залізобетонних конструкціях електричний струм рухається шляхом найменшого опору. Найбільшому руйнуванню внаслідок електролізу піддаються місця виходу електричного струму, тобто анодні ділянки арматури. Бетон має порівняно високий омичний опір, але у вологому стані його провідність може значно збільшуватися. Доведено, що чим вища провідність середовища, тим більша імовірність протікання струму тільки по середовищу,

без переходу на металевий провідник. Під впливом електричного струму метали поведуться як провідники першого роду, а бетон, що є електролітом - як провідник другого роду.

Усі метали, в тому числі арматурна сталь, мають високу електричну провідність і значну теплопровідність, тому при протіканні струму через арматуру в ній не відбувається ніяких структурних змін, а спостерігається деякий розігрів або можуть виникнути значні напруження на контакті арматурна сталь-бетон. Якщо ж сталь виступає в ролі електродів, занурених в електроліт, то тоді ділянки сталі з боку негативного полюсу джерела струму будуть заряджені негативно, а ділянки, з'єднані з позитивним полюсом, заряджені позитивно. Арматурні стержні-аноди в міру анодного розчинення руйнуються, а на стержнях-катадах відбувається відновлення іонів  $H^+$  до  $H_2$ .

Найчастіше блукаючі струми входять у залізобетонну конструкцію з боку ґрунтового електроліту, тоді захисний шар бетону в конструкції трубопроводу, колектору та т.п. може піддаватися значному впливу електричного струму. Цей процес викликає в залізобетоні глибокі фізико-хімічні й структурні зміни. У всіх випадках на анодних ділянках арматури протікає реакція розчинення заліза. У процесі контакту поверхні сталеві арматури з поровою рідиною цементного каменя ділянки, що є анодом, схильні до переходу в пасивний стан через сильну поляризацію в цьому лужному середовищі ( $pH = 12-13$ ). Уже при малих значеннях густини блукаючого струму внаслідок різкого підвищення опору (за рахунок утворення захисних плівок) швидкість анодного розчинення заліза сильно сповільнюється.

Основними заходами боротьби з електрокорозією залізобетону є зменшення сил струмів витоку, застосування електрозахисту споруд, підвищення електричного опору самого бетону та використання ізоляційних покриттів, таких як бітумно-петролатумна суміш, бітумна мастика, органічні полімерні матеріали типу полімербетону, бетонополімеру.

## ЛЕКЦІЯ 8

### КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

#### *8.1 Характеристика металів і сплавів як об'єктів корозії*

Метали мають багато специфічних властивостей, у тому числі високу міцність і пластичність, що дає змогу широко застосовувати їх у будівництві. Але безповоротні втрати металів від корозії в цілому знаходяться на рівні 8 % від початкової їхньої маси, з них 30 % втрат приходить на металеві будівельні конструкції. У чистому вигляді метали практично не використовуються, а широке застосування знайшли їхні сплави. Найбільш поширеними в будівництві є сплави заліза – сталі й чавуни

Сталь – сплав заліза з вуглецем, що містить до 2 % вуглецю. Взаємодія модифікацій заліза з вуглецем приводить до появи твердих розчинів: фериту і аустеніту. Вуглець, що залишився в надлишку після утворення фериту, зв'язується в хімічну сполуку – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ . При звичайній температурі сталь складається з часток фериту і цементиту, які утворюють окремі зерна або суміш, яку називають перлітом. Фізико-механічні та інші властивості сталі залежать від співвідношення різних фаз в її структурі, що визначається кількістю вуглецю. У будівництві застосовують в основному маловуглецеві сталі зі вмістом вуглецю 0,1-0,22 % і низьколеговані зі вмістом вуглецю не більше 0,2 % (у них присутні до 5 % легуючих компонентів у виді кремнію, марганцю, хрому, нікелю, міді). Залежно від призначення маловуглецеві звичайні сталі підрозділяють на три групи: А – поставляється за механічними властивостями (ці властивості гарантуються), Б – поставляється за хімічним складом (гарантується хімічний склад) і В – поставляється за хімічним складом і механічними властивостями (гарантується і те і інше). Маловуглецеві й низьколеговані сталі мають густину  $7850 \text{ кг/м}^3$ , модуль пружності 210 ГПа, коефіцієнт лінійного розширення  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Вміст вуглецю в будівельних низьколегованих сталях знижує такі їх властивості, як зварюваність, пластичність і корозійна стійкість.

Як легуючі компоненти в сталі вводять алюміній, ванадій, вольфрам, кремній, марганець, мідь, молібден, нікель, титан, вуглець, хром та деякі інші. Введення міді до складу легованих сталей підвищує їхню корозійну стійкість. З високолегованих сталей у будівництві застосовують високостійкі до корозії хромонікелеві нержавіючі сталі. До їх складу входять 17-20 % хрому, 8-11 % нікелю і 0,1-0,2 % вуглецю.

Металургійна промисловість випускає такі види сталі: низьколеговані; середньолеговані; високолеговані неіржавіючі; корозійностійкі; жаростійкі. Різноманітність властивостей сталей обумовлює широкий діапазон їх застосування. У першу чергу з них виготовляють конструкції, для яких застосування залізобетону є менш вигідним. Наприклад, кутковий профіль,

швелери і двотаври, листовий прокат, труби для резервуарів, балки, колони, ферми, трубопроводи для води, нафти й газу, каркаси висотних будівель, тонкі оболонки покриттів.

## **8.2 Класифікація видів корозії металів**

Відповідно до існуючої класифікації корозія металевих конструкцій за механізмом її протікання підрозділяється на три види: хімічну, електрохімічну, біологічну.

**8.2.1 Хімічна корозія металів.** Цей вид корозії має два підвиди: газова і корозія в розчинах неелектролітів.

*Газова корозія металів* – це руйнування металу внаслідок його взаємодії з довкіллям, при якому окислювання металу відбувається в результаті відновлення окислювача за механізмом гетерогенних реакцій. Прикладом є газова корозія металів при підвищених температурах у сухих газових середовищах (топкові гази й гаряче повітря), що містять крім  $O_2$  та інші гази, наприклад  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Cl$ ,  $H_2O$  і  $CO_2$  (це деполаризатори, окислювачі, тобто такі, що поглинають електрони). Цей тип корозії характерний для металевих конструктивних елементів теплофікаційних мереж, теплових агрегатів і грубних установок усякого призначення, елементів димарів, повітроводів і т.п.

Газова корозія відбувається за законами звичайних хімічних реакцій, що протікають при контакті металу із сухими газами, але тільки при таких температурах, при яких виключена конденсація водяної пари, що приводить до зміни механізму реакції і перетворення її в атмосферну електрохімічну корозію. Найбільш поширеною є корозія металів під тиском сухого атмосферного повітря, коли окислювачем служить кисень. Метали термодинамічно хиткі до дії газового окислювача і це є причиною корозії. Критерієм можливості або неможливості протікання реакцій за участю газової фази служить зміна вільної енергії Гіббса  $\Delta G^0_T$  і рівноважне значення парціального тиску  $CO_2$  або будь-якого іншого газоподібного окислювача. Завдяки термодинаміці можна визначити можливість і напрямок протікання реакцій. Наприклад:



$\Delta G^0_T = - 58$  ккал/моль, тобто процес йде, тому що знак негативний, але оскільки FeO не утворює суцільну захисну плівку, то виникає іржа



$\Delta G^0_T = - 378$  ккал/моль, але при цьому утворюється корунд ( $Al_2O_3$ ), що являє собою тонку і дуже міцну плівку, яка захищає Al від корозії.



$\Delta G^0_T = + 18$  ккал/моль. Оскільки значення позитивне, то процес корозії не йде і золото є дійсно стійким у кисневому середовищі.

При підвищенні температури парціальний тиск кисню для металів різко збільшується, але залишається меншим, ніж парціальний тиск кисню в атмосфері. Виняток складають дорогоцінні метали, такі як золото, срібло, платина і т.п.

Механізм процесів газової корозії пояснюється тим, що швидкість окислювання не пов'язана безпосередньо з величиною  $\Delta G^\circ_{\text{т}}$ , а обумовлюється кінетичними факторами – температурою, швидкістю росту і суцільністю окисних плівок, що утворюються. При контакті металу з киснем у початковий момент атоми  $\text{O}_2$  адсорбуються на поверхні металу, і між поверхневими атомами металу й атомами кисню утворюється іонний зв'язок. Оскільки метал віддав кисню 2 валентних електрони, така хемосорбція кисню протікає майже миттєво. Далі через дифузію кисню і іонів металу крізь хемосорбційний шар плівка товщає і перетворюється в оксидну, що складається з іонного оксиду даного металу, а швидкість росту оксидної плівки прямопропорційна часу.

Газова корозія сталі характерна для конструкційних елементів, які працюють у контакті з газовими середовищами при  $T > 500^\circ\text{C}$ . При температурах вище  $575^\circ\text{C}$  залізо окислюється з утворенням окалини, що має шаруватий характер. На швидкість окислювання заліза і сталей у сухому повітрі значний вплив мають домішки у вигляді  $\text{SO}_2$  і водяної пари. Так, швидкість корозії сталі в повітрі, що містить по 5,0 %  $\text{SO}_2$  і водяної пари, втричі вища, ніж у чистому повітрі, а присутність  $\text{CO}_2$  знижує швидкість корозії сталі.

Процес окислювання сталі і чавуну, на відміну від окислювання чистого заліза, супроводжує процес знеуглецювання (розкладання  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), швидкість якого росте з підвищенням температури. При наявності в газовому середовищі водню спостерігається також воднева крихкість. Знеуглецювання сталі протікає при її контакті з газовим середовищем, що містить  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2$  і водяну пару, що різко знижує міцність сталі. Для підвищення стійкості сталей до впливу зазначених газів до їх складу додають легуючі компоненти: хром, алюміній, марганець і вольфрам, а підвищення вмісту вуглецю дозволяє сповільнити процес знеуглецювання.

Надійність роботи будівельних конструкцій при високих температурах пов'язана не тільки з корозійним впливом газового середовища, але і безпосередньо з впливом температур на їх механічні властивості. Тому довговічність конструкцій може бути оцінена за допомогою двох однаково важливих характеристик – жаростійкості й жароміцності [10].

Для захисту металів від хімічної газової корозії застосовують такі методи: легування сталі, використання жаростійких сплавів, утворення захисних покриттів з жаростійких елементів або з тугоплавких сполук, а також використання захисної або контрольованої атмосфери та раціонального конструювання агрегатів і установок.

Слід зазначити, що до  $T = 500^\circ\text{C}$  сплави з низькою жаростійкістю є цілком стійкими, в тому числі сталь Ст3, низьколеговані будівельні сталі, а

також сірі чавуни. Для виготовлення конструкцій димарів і елементів печей застосовують сплави з помірною жаростійкістю, наприклад, середньолеговані сталі ХМ5. Грубну арматуру виробляють із сплавів з більшою жаростійкістю, зокрема Х17 і Х25 з жаростійкістю 870-1100°С. Для захисту від газової корозії при підвищених і високих температурах застосовують температуростійкі покриття, що забезпечують захист як від поверхневої, так і від глибинної міжкристалічної корозії, а також запобігають знеуглецюванню і дифузії в метал азоту і водню.

Для захисту труб можна застосовувати різні види емалей – кислото-, луго- й жаростійкі. Як жаростійкі покриття можна застосовувати жаростійкі сплави, які наведені в таблиці 5.

Таблиця 5 – Види жаростійких сплавів

Вміст по масі, %							
Марка	Fe	Ni	Cr	Al	Mn	Si	C
X25H20C2	53-45	18-21	23-27	-	1,5	2-3	0,2
X18H25C2	56-49	23-26	17-20	-	< 1,5	2-3	0,3-0,4
X20H80	-	73-75	20-23	-	< 1,5	< 0,5	0,15
XH60Ю	19-26	55-58	15-18	2,6-3,5	< 0,3	< 0,8	< 0,1

*Корозія у розчинах неелектролітів* за хімічним механізмом може протікати корозія металів і при їх контакті з рідкими неелектролітами, а також з розплавами металів і неметалів. До неелектролітів відносяться рідкі середовища, складові частини яких не дисоціюють на іони і не проводять електричного струму. Такими є нафта, бензин, гас та інші види рідкого палива, деякі олії, органічні розчинники (чотирихлористий вуглець, хлороформ і т.п.), рідкий бром, розплав сірки. Досвід експлуатації нафтопроводів, сховищ для нафти і продуктів її переробки показує, що хоч малосірчані сорти нафти, бензин без домішок і гас не агресивні щодо металів, їх корозійна активність різко зростає від наявності домішок у вигляді біоспиртів, сірководню та елементарної сірки, а наявність у нафті води різко підсилює корозію. Рідкий бром теж активно взаємодіє з металами, у тому числі із сталлю, швидко руйнує її навіть при звичайній температурі.

Для захисту металевих конструкцій від корозії в рідких неелектролітах використовують корозієстійкі високохромисті сталі. Ефективним є нанесення захисних покриттів. Велике значення має також очищення неелектролітів від води і домішок.

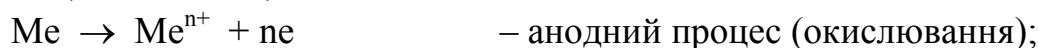


### 8.2.2 Електрохімічна корозія металів

Корозія у розчинах електролітів називається електрохімічною. Електроліти – це середовища, що проводять електричний струм, тобто мають іони (аніони і катіони), що рухаються і забезпечують анодний і катодний процес. До електрохімічних середовищ відносяться: звичайна атмосфера (атмосферна корозія); підземне середовище (підземна корозія); середовище, в якому діють блукаючі струмені (наприклад, трамвайні шпали або шпали в метро), водне середовище (річкові, морська, стічні води, технологічні рідини).

Сталеві конструкції промислових будівель і споруд, підземні трубопроводи, металеві ємкості, металеві конструкції гідротехнічних споруд звичайно експлуатуються в умовах контакту з рідкими електролітами, що призводить до істотних втрат металу внаслідок руйнування.

Особливість електрохімічної корозії полягає в тому, що окислювання (іонізація) атомів металу і відновлення окислювача супроводжується виникненням між цими ділянками електрорушійної сили (ЕРС) і протіканням електричного струму. Механізм електрохімічної корозії подібний механізму роботи гальванічного елемента. Електрохімічна корозія здійснюється в результаті протікання двох електродних напівреакцій: анодної (окислювання) і катодної (відновлення):



Деякі значення електродних потенціалів наведені в таблицях 6 та 7.

Таблиця 6 – Електродні потенціали найважливіх катодних напівреакцій

Напівреакція	Потенціал $E_0$ , В	Напівреакція	Потенціал $E_0$ , В
$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00	$2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{OH}^-$	+ 0,401	$\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1,338

Таблиця 7 – Величини найважливіх стандартних електродних потенціалів

Реакція	Потенціал $E_0$ , В	Реакція	Потенціал $E_0$ , В
$\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al}$	- 1,65	$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Ti}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ti}$	- 1,63	$\text{Fe}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,04
$\text{Ti}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Ti}$	- 1,21	$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Cr}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0,91	$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,34
$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,76	$\text{Ag}^{1+} + 1e \leftrightarrow \text{Ag}$	+ 0,80
$\text{Cr}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0,74	$\text{Pt}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1,19
$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,44	$\text{Au}^{1+} + 1e \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1,68
$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	- 0,25		

Можливе сполучення анодних і катодних напівреакцій залежить від властивостей металу, розчину електроліту і термодинамічних умов. У більшості випадків корозійні пари утворюються внаслідок окислювання металу і відновлення іонів водню або кисню, які розчинені в електроліті. У цьому разі в ролі катодів виступають струмопровідні домішки в металах з більш позитивним потенціалом, які є донорами електронів. Реальна можливість протікання подібних процесів корозії пов'язана з тим, що всі технічні метали і сплави неоднорідні за структурою і складом. Так, у сталях основним компонентом є ферит ( $\alpha$ -Fe), але крім цього присутні включення цементиту  $\text{Fe}_3\text{C}$  і графіту C, які мають електродні потенціали більш позитивні, ніж у фериту. Така неоднорідність сталі при контакті з розчинами електроліту приводить до виникнення на її поверхні численних гальванічних короткозамкнених елементів, у яких анодами служать феритні ділянки, а катодами – включення цементиту і графіту.

Процес корозії металів характеризується значенням необоротного потенціалу, що встановлюється на металі в результаті обміну не тільки іонами металу, але й іншими іонами (або атомами, молекулами). При цьому анодний процес здійснюється переважно іонами кородуючого металу, а катодний – іншими іонами. У разі виникнення необоротних потенціалів спостерігається зменшення маси металу внаслідок його електрохімічного розчинення.

У реальних умовах при замиканні ланцюга корозійного елементу відбувається зміна початкових потенціалів електродів, що приводить до відхилення потенціалу від рівноважного, стаціонарного (або необоротного). При анодному напрямку струму, коли метал розчиняється й у приелектродному шарі накопичуються катіони металу, потенціал зміщується у бік більш позитивних значень і процес корозії буде гальмуватися. Такий зсув потенціалу називається поляризацією.

Крім зазначеної вище концентраційної поляризації може мати місце і хімічна поляризація, яка пов'язана зі зміною складу поверхні електродів. Це характерно для випадків, коли на поверхні анодів починають утворюватися хімічні сполуки у вигляді плівок, у результаті спостерігається стрибкоподібний зсув потенціалу в позитивну сторону і зниження густини корозійного струму. Також в корозійних процесах відбувається і деполяризація, яка пов'язана зі зменшенням поляризації електродів. Якби не було поляризації електродів, то сили корозійних струмів були б дуже великі й швидкості корозійних процесів були б на кілька порядків вище.

На швидкість процесів електрохімічної корозії впливають внутрішні фактори, що залежать від складу і структури металу, стану його поверхні, існування початкових напружень, від термічної і механічної обробки. До цих факторів відносяться: термодинамічна нестійкість даного виду металу; неоднорідність його структури через мікро- і мікровключення; неоднорідність

поверхні в результаті утворення оксидних плівок і появи в них мікро- і макропор, продуктів корозії; існування швів зварювання унаслідок нерівномірного нагрівання, що додає металові внутрішніх напружень.

На швидкість корозії впливає цілий ряд зовнішніх факторів, таких як вид, склад і властивості корозійного середовища, умови, в яких протікає процес, а саме температура, тиск, швидкість потоку. Процеси електрохімічної корозії доцільно класифікувати за умовами й особливостями їх експлуатації.

Атмосферна корозія металевих конструкцій є одним з найбільш поширених, тому що близько 80 % конструкцій і споруд експлуатуються в атмосферних умовах: просто на відкритому повітрі, у загальнозаводській атмосфері, атмосфері цехів і приміщень різного призначення.

Залежно від відносної вологості повітря, розрізняють такі види корозійної атмосфери: суха ( $W < 60 \%$ ); нормальна ( $W = 61-75 \%$ ); волога ( $W > 75 \%$ ). Механізм її протікання залежить від товщини плівки вологи на поверхні конструкції. Суха атмосферна корозія характерна для умов, коли товщина плівки вологи не перевищує 10 нм і за механізмом цей процес близький до газової корозії. При вологому корозійному середовищі товщина плівки вологи не перевищує 0,1 мкм, при мокрому – коливається від 0,1 до 1 мкм. Оскільки відносна вологість повітря сильно змінюється навіть протягом доби і тим більше протягом року, зазначені види корозії можуть накладатися і переходити один в один.

Корозійна агресивність атмосфери характеризується кліматичними факторами (температурою і відотною вологістю) і забрудненнями у вигляді кислих газів  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  та інших, а також туманами, вмістом пилоподібних часток у вигляді розпиленних у повітрі хімічних сполук (аерозолів). Швидкість корозії багато в чому обумовлена рівнем критичної вологості, що залежить від стану поверхні металу і концентрації забруднень. Залежність відносної швидкості корозії деяких матеріалів від виду атмосферного повітря наведена в таблиці 8.

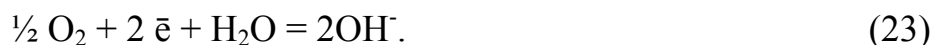
Таблиця 8 – Швидкість корозії деяких металів

Вид металу або сплаву	Швидкість корозії, мм/м <sup>2</sup> рік (залежно від виду атмосферного повітря)			
	сільське	міське	промислових районів	Морське
Вуглецева сталь	6-60	30-70	30-160	20-170
Алюмінієві сплави	< 0,1	0,1-1,0	1-1,5	0,5
Цинк	0,2-5	1-7	3-15	0,5-7

Морське повітря без промислових забруднень досить агресивне до сталі через вміст у ньому невеликої кількості хлоридів натрію ( $\sim 100 \text{ мг/м}^3$ ) і підвищену вологість повітря у прибережній смузі (шириною до 1 км). У морській промисловій атмосфері швидкість корозії збільшується внаслідок забруднення повітря. Особливо небезпечна атмосфера районів, сильно забруднених пилом, кислими газами (зокрема, коли вміст  $\text{SO}_2$  доходить до  $70 \text{ мг/м}^3$ ). Корозія сталі в сухому атмосферному повітрі за механізмом протікання близька до газової корозії, а якщо на поверхні сталі є плівка води достатньої товщини, то корозія протікає за електрохімічним механізмом. При цьому на аноді відбувається реакція окислювання фериту ( $\alpha\text{-Fe}$ ):



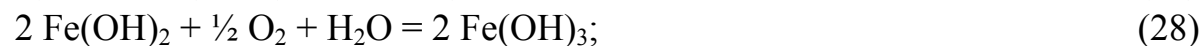
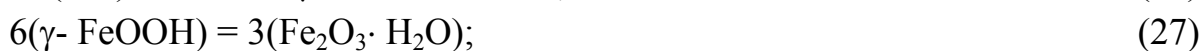
На катоді, як правило, йде процес відновлення кисню (киснева деполяризація):



Реакція (2) характерна для вологого повітря, вода сприяє підвищенню реакційної здатності кисню, оскільки кінетика катодного процесу визначається концентрацією розчиненого кисню у воді і здатністю води розчиняти й інші гази та мінеральні солі, що знаходяться в повітрі. Розчинення компонентів підсилює електричну провідність і прискорює корозію. Хоча розчинення кислих газів у плівці води знижує значення рН електроліту до 5 і нижче, катодний процес все ж протікає за участю кисню, де останній виступає як деполяризатор:



Від того, яка катодна реакція має місце, залежать вид вторинних реакцій і склад продуктів корозії. У нейтральних і лужних середовищах вторинні реакції при корозії сталі визначаються наявністю  $\text{OH}^-$ -іонів, виходячи з реакцій:



Вплив пилу й аерозолів в атмосфері пов'язаний з їх мінеральним складом, розчинністю і гігроскопічністю. Оцінка ступеня їх агресивності здійснюється відповідно до СНіП 2.03.11-85. Механізм протікання процесів корозії в цьому випадку залежить від складу плівкового електроліту і мало чим відрізняється від розглянутих вище процесів. Швидкість корозії визначається і видом металу конструкції. Так, алюмінієві сплави в порівнянні з вуглецевою сталлю мають більш високу корозійну стійкість, що пов'язано з утворенням на поверхні конструкції щільної і міцної оксидної плівки. Незважаючи на те, що алюмінієві сплави корозієстійкі в середовищах, що містять  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , вони швидко

кородують у середовищах, які містять газоподібний хлор, фтор, а також пилоподібні частки карбонатів калію і натрію.

При роботі будівельних конструкцій в атмосферних умовах слід враховувати наявність контактів двох або декількох металів з різним значенням електродних потенціалів. При цьому контакти вважаються припустимими, якщо швидкість корозії анода не перевищує  $50 \text{ г/м}^2$  на рік. Так, припустимими вважаються контакти металів і сплавів, що входять у наступні групи: 1) цинк, алюміній, кадмій; 2) залізо, вуглецеві сталі, свинець, олово; 3) нікель, хром, хромисті сталі, хромонікелеві сталі. Усередині кожної групи метали піддаються корозії, знаходячись у контакті з металами, розташованими за ними.

Для боротьби з цим видом корозії необхідно йти шляхом введення до складу сталей легуючих добавок і створення атмосферостійких сталей або нанесення на будівельні конструкції захисних покриттів, а також шляхом зменшення ступеня агресивності експлуатаційних середовищ.

Для підвищення корозійної стійкості сталі використовують легуючі добавки (до 30 %) Cu, Ni, Cr, Al, Ti, P. Навіть низьколеговані сталі мають у 2-2,5 рази більш високу корозійну стійкість, ніж сталь Ст3.

Основним методом захисту від атмосферної корозії є нанесення на їхню поверхню покриттів у вигляді плівок металу або інших речовин – органічних і неорганічних. З металевих покриттів для захисту конструкцій у слабо- і середньоагресивних середовищах найбільше поширення одержали цинкові і алюмінієві, тому що в них більш електронегативний потенціал по відношенню до сталі. У цьому разі захисні плівки, будучи анодами, захищають сталь від корозії.

Цинкові покриття товщиною від 50 до 200 мкм, що наносяться методом гарячого цинкування, напилювання або гальванічним способом, подовжують термін служби конструкції до 50 років.

Лакофарбові покриття значно дешевше металевих, тому застосовуються більше. Вони, як правило, багат шарові. Вибір виду лакофарбового покриття здійснюють відповідно до СНіП 2.03.11-85 [1].

Перспективним способом боротьби з корозією конструкцій є зменшення ступеня агресивності промислового газоповітряного середовища шляхом скорочення або повного виключення технологічних викидів в атмосферу.

Обстеження зварених з'єднань металевих конструкцій показали, що ці з'єднання є місцями посиленої корозії через внутрішні напруження. Крім цього при проектуванні будинків і споруд з використанням металевих конструкцій треба вибирати раціональні конструктивні форми перерізів, щоб забезпечити принцип найменшої площі поверхні. Для захисту від контактної корозії з іншими металами і бетоном місця контакту ізолюють тіколовими стрічками, бітумонізованими прокладками.

Підземна корозія металів відбувається при роботі конструкцій у ґрунтах. У цих умовах конструкції можуть піддаватися електрокорозії під дією блукаючих струмів і біокорозії. Особливістю ґрунтів є їх структурна і хіміко-мінералогічна неоднорідність. У структурному відношенні ґрунти представлені твердою, рідкою і газоподібною фазами. Властивості твердої фази можуть варіюватися, тому що вона неоднорідна і може складатися з різних гірських порід: пісків, глин, гранітів, базальтів, гнейсів і т.п. Властивості рідкої фази змінюються в широких межах залежно від складу і властивостей контактуючих з нею мінеральних фаз газоповітряного середовища. Властивості газоподібної фази визначаються її складом, структурою і ступенем ущільнення ґрунту.

До таких об'єктів відносяться нафто-, газо- і водопроводи, каналізаційні і теплові мережі, заглиблені резервуари, ємкості, опори, палі, інші споруди і конструкції. Для них придатні маловуглецеві й низьколеговані сталі.

До зовнішніх факторів, що визначають інтенсивність ґрунтової корозії, відносяться: склад і структура ґрунту, його вологість, хімічний склад, рН ґрунтових вод або ґрунтового електроліту,  $E_h$ , повітропроникність, питомий електричний опір. Найбільш важливим є останній показник, що залежить від вологості, складу і концентрації солей, повітропроникності, структури і т.д.

Тверда частина ґрунтів складається з мінеральних зерен різного складу, з яких найбільш активні в корозійному відношенні колоїдно-дисперсні мінерали (в основному глинисті), органічні сполуки (в основному гумус) і водорозчинні солі. Вологість ґрунтів багато в чому визначає їхні корозійні властивості: з підвищенням вологості корозійна активність ґрунтів спочатку збільшується і досягає максимуму, а потім падає внаслідок підвищення питомого електричного опору (через зменшення вологості). Найбільших значень швидкість корозії досягає при вологості 15-25 %. Ґрунтовий електроліт і ґрунтові води можуть мати різну мінералізацію. Але загальновизнаним фактором, що визначає корозійну активність ґрунтів, є їх рН і вміст іонів  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  і вугільної кислоти.

Для заліза і сталей мінімальна агресивність ґрунтів спостерігається при рН = 12-14, для алюмінію – 6-7, цинку – 11,0-11,5. Максимальною є агресивність ґрунтів зі зниженим значенням рН  $\approx 3$ , що особливо характерно для болотистих і торф'яних ґрунтів. Із зовнішніх факторів слід зазначити температуру: підвищення температури ґрунтового електроліту прискорює електрохімічні процеси, промерзання ґрунту сповільнює їхнє протікання.

Для підземної корозії найбільш небезпечні мікрокорозійні пари, що виникають через неоднорідність поверхні конструкції (макрровключень, подряпин, ум'ятин, наклепу, а також зварених швів), унаслідок макроструктурної неоднорідності складу і властивостей ґрунтів, в першу чергу парціального тиску кисню в ґрунтовому електроліті. Розходження у вмісті кисню за довжиною труби обумовлені неоднаковою пористістю ґрунтів, коли є

межа розділу, наприклад, пісок і глина. Це пов'язано з коливаннями глибини закладення і рельєфом місцевості. У результаті на ділянці з більш високим парціальним тиском кисню утворюється катодна зона, а на ділянці з меншим тиском – анодна зона. В анодних зонах, де утруднений доступ кисню, і відбувається руйнування стінок трубопроводу (піттингів, виразок, раковин). Досвід показує, що в більшості випадків ґрунтова корозія протікає з катодним контролем [10].

Швидкість корозії підземних споруд складає, мм/рік: у нейтральних ґрунтах – 0,01-0,05, у висококорозійному ґрунті – 0,05-0,2, у неаерованому ґрунті – 0,1-0,4.

Засоби захисту вибирають виходячи з даних по трасі прокладки трубопроводу і показника корозійної активності ґрунтів. На практиці використовують різні види ізоляційних покриттів. Ізоляційні покриття – це ґрунтовки, обгортання полімерною липкою стрічкою в один, два або три шари, мастика бітумно-гумова, бітумно-полімерна, обмотка із склохолстини. Покриття посиленого типу рекомендується застосовувати на магістральних трубопроводах діаметром 1020 мм і більш є на всіх трубопроводах у засолених, болотистих і поливних ґрунтах.

Процес електрохімічної корозії будівельних металевих конструкцій можна попередити також шляхом пристроїв електрозахисту. Такий захист базується на керуванні струмами, що виникають при електрохімічній або електричній корозії металів. У цьому разі за допомогою додаткових джерел струмів компенсуються струми електрохімічних реакцій, а потенціал, при якому припиняється корозія, називається захисним, бо різниця потенціалів між катодом і анодом дорівнює нульовому значенню ( $E = 0$ ). Для цього використовують два способи: катодний і протекторний (анодний) захист.

Схеми катодного і протекторного захисту металевих конструкцій наведено відповідно на рисунках 1 і 2.

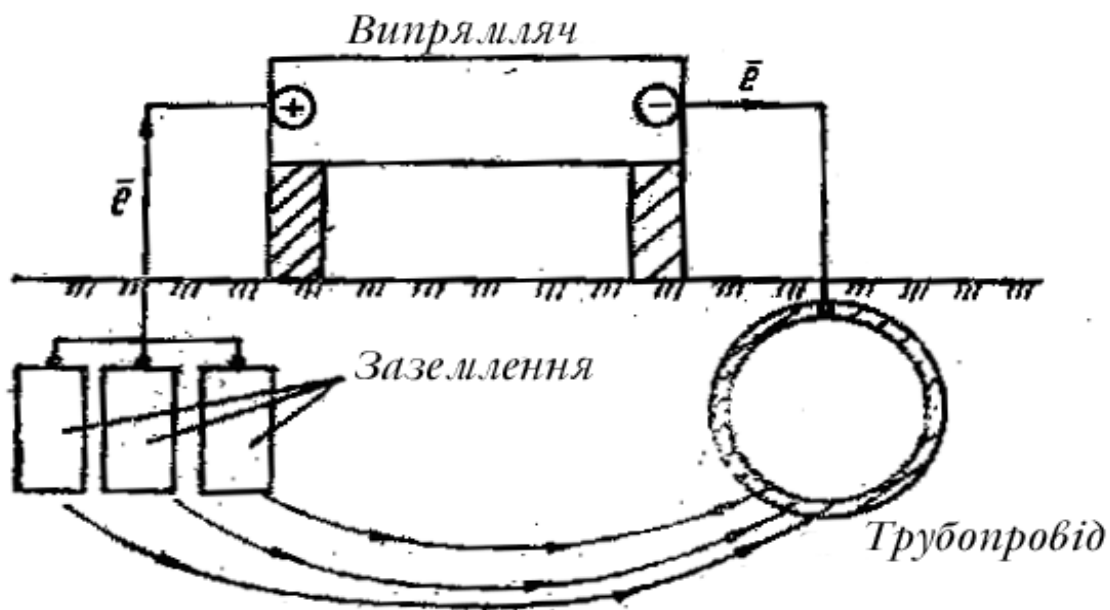


Рисунок 1 – Схема катодного захисту металевих конструкцій

Катодний захист обов'язково передбачає наявність спеціального джерела постійного струму. До негативного полюсу джерела струму підключається конструкція, яку треба захистити, і потенціал конструкції стає катодом щодо додаткового електроду, який буде руйнуватися, захищаючи підземну конструкцію. Як додатковий електрод (анод) застосовують старі металеві рейки, труби, пластини, які з часом замінюють у міру їх руйнування.

Принцип протекторного захисту базується на тому, що електроди-протектори мають більш негативний потенціал і виконують у парі з конструкцією, яку захищають, роль анода. Протектор (3) виготовляють звичайно з цинку, алюмінію або магнієвого сплаву у вигляді пластин або циліндрів. З конструкцією, що захищають, протектор з'єднують ізольованим проводом.

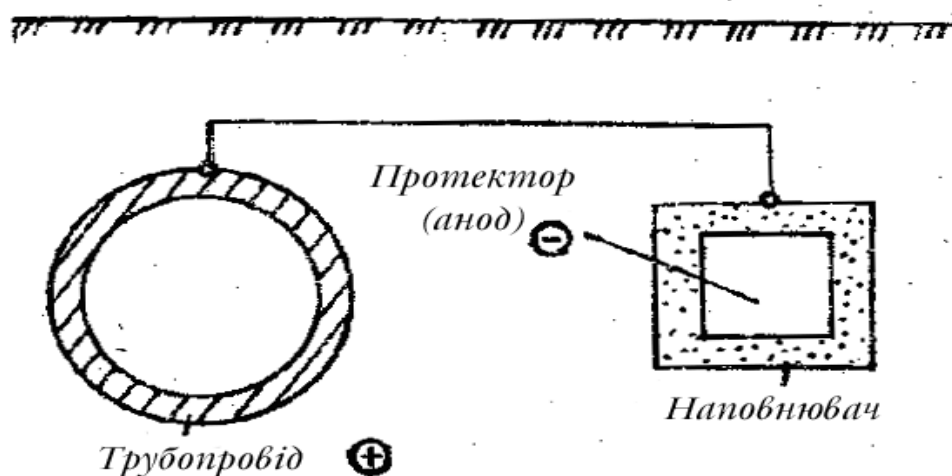


Рисунок 2 – Схема протекторного (анодного) захисту металевих конструкцій:  
1 – сталева конструкція; 2 – електропровід; 3 – протектор; 4 – активатор



Значна частина металевих конструкцій експлуатується: у рідких середовищах, наприклад, гідротехнічні споруди й елементи їхніх конструкцій, причальні стінки морських і річкових портів, пальові підвалини морських нафтопромислів, водопроводи холодної і гарячої води, трубопроводи для транспортування річкової або морської води для технічних цілей, конструкції резервуарів для зберігання і переробки різних видів води тощо. Агресивність природних вод пов'язана з наявністю в них солей, що містять іони-активатори  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  і розчиненого  $\text{O}_2$ . Усі ці види вод є середньоагресивними стосовно сталі й алюмінію. До особливостей морської води відноситься наявність у її складі значної кількості солей у вигляді хлоридів і сульфатів натрію і магнію, що обумовлює високу питому електричну провідність і корозійну активність. При експлуатації конструкцій у морському середовищі виділяють такі зони: зона бризу, зона припливу, неповного і повного занурення конструкцій.

Корозія в зоні бризів відноситься до атмосферної корозії і була вже розглянута вище. Однак на практиці зустрічаються більш складні ситуації, коли конструкція працює одночасно в чотирьох різних зонах. Крім того в зоні повного занурення може відбуватися вплив мулу. Швидкість корозії найбільша на рівні 0,75 нижче і вище межі контакту з морським мулом. Ділянки, розташовані на рівні води і вище, є катодами і не піддаються руйнуванню. Роль кисню в цьому випадку подвійна. З одного боку, він служить деполяризатором катодної реакції:



З другого - кисень є пасиватором, що зрушує потенціал вуглецевих сталей і заліза до значень 0,5-1,0 В і гальмує анодний процес через утворення оксидної плівки:



Утворення карбонатних відкладень обумовлюється значенням рН, концентрацією кисню і бікарбонат-іонів та інтенсивністю перемішування. Вони сильно сповільнюють корозію.

У зонах повного занурення і бризів може спостерігатися щілинна корозія, що виникає в зазорах і щілинах унаслідок функціонування корозійних пар диференціальної аерації. У таких випадках аноди знаходяться всередині зазорів, а катодами є відкриті, добре аеровані ділянки металу поза щілиною.

У таких умовах нержавіючі сталі не знаходять широкого застосування при експлуатації у морській воді, але вони виявилися стійкими в морській атмосфері. А ось швидкість корозії алюмінієвих сплавів у морській воді невелика і термін їх служби сягає 10 років.

У прісних водах корозія сталі відрізняється від такої у морській воді. Установлено, що м'які води більш агресивні щодо вуглецевої сталі, оскільки в жорсткій воді індекс насичення частіше є позитивним. Але якщо у воді

концентрація хлоридів і сульфатів перевищує 50 мг/л, то корозія спостерігається навіть при позитивних індексах насичення.

У річкових водах корозія вуглецевих сталей протікає з кисневою деполяризацією і лімітується швидкістю дифузії кисню до поверхні металу. Поводження металів у річкових водах визначається: електричною провідністю, наявністю іонів активаторів ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), ступенем аерованості, карбонатною рівновагою і температурою. Температурний фактор теж впливає по-різному. Якщо в гарячій воді вміст розчиненої вуглекислоти зменшується і індекс насичення (при  $T = 60^\circ\text{C}$ ) збільшується, то швидкість корозії в цілому зростає.

Виробничі й господарсько-побутові води, технологічні рідини й стічні води мають великий діапазон зміни складу і концентрації іонів, але механізм протікання процесів корозії в цих водах відповідає вищерозглянутим схемам.

Способи захисту полягають у використанні корозієстійких металів і сплавів, захисних покриттів і електрохімічного захисту (катодного і протекторного). Для водопроводів як холодної, так і гарячої води ефективною є стабілізація складу води і зниження ступеня її агресивності.

Вуглецеві сталі звичайно застосовуються в морських і річкових водах. Стійкість нержавіючих сталей у зоні бризів досить висока. Для конструкцій повного занурення застосовують багатошарові покриття з бактерицидними добавками на основі хімічностійких лаків і емалей.

У річкових водах ефективним є захист перхлорвініловими лаками. У зонах змінного рівня рекомендується покриття з ґрунтовки і до шести шарів лаку або п'яти шарів лаку, емалі або ґрунтовки. У нафтогазовій і хімічній промисловості для протикорозійного захисту труб (особливо великого діаметру) та інших конструкцій застосовують напилювання порошковими полімерними матеріалами на основі поліетилену, полівінілхлориду, фторопластів, епоксидних смол.

Лакофарбові захисні матеріали I групи застосовують для захисту несучих конструкцій з вуглецевих або низьколегованих сталей навіть у неагресивних рідких середовищах. Несучі конструкції в слабкоагресивних середовищах захищають цинковими покриттями 60-100 мкм (при гарячому цинкуванні) і 120-180 мкм (при металізації), на які нанесені лакофарбові покриття I-III груп. У середньоагресивних – передбачається гаряче цинкування (60-100 мкм) або металізація (200-250 мкм) з наступним фарбуванням лакофарбовими матеріалами II-III груп і фарбуванням тільки лакофарбовими матеріалами II-IV груп.

Листову сталь і труби захищають цинковими покриттями, але м'які, кислі й лужні води руйнують цинкові покриття. Тому внутрішню поверхню резервуарів для природних вод захищають алюмінієвими покриттями. Найбільш надійним способом захисту металоконструкцій від корозії є використання легуючих добавок, таких як хром, нікель, мідь, ванадій, молібден

та ін., що сприяють пасивації металу. Так, добавка 0,5 % міді значно підвищує стійкість звичайних вуглецевих сталей шляхом утворення плівки з високими захисними властивостями. Стальні труби часто захищають плівками з інших металів. Це так зване катодне покриття, тобто покриття металом, який є більш електропозитивним щодо металу, який треба захистити. Для забезпечення надійного захисту будівельних конструкцій і споруд у рідких середовищах теж практикується катодний або протекторний захист, параметри яких наведено в таблиці 9.

Таблиця 9 – Величини потенціалів деяких матеріалів у річковій воді

Вид металу або сплаву	Захисний потенціал, В (відносно електроду порівняння)	
	водопроводного	мідно-сульфатного
Сталь	- 0,53	- 0,85
Алюміній	- 0,63	- 0,95
Цинк	- 0,88	- 1,20
Мідь та її сплави	- 0,13	- 0,45

При катодному покритті плівка захищає метал тільки механічно, а при пошкодженні відбувається прискорення процесу корозії основного металу, який є в даному разі анодом. Прикладом катодного покриття є покриття заліза оловом, луджене залізо та ін.

Анодне покриття є більш надійним. Сюди відноситься, наприклад, оцинковане залізо. Досягнення стану пасивності за допомогою анодної поляризації засноване на тому, що потенціал рівноваги реакції розчинення металу (анодний процес) має більш негативне значення, ніж такий в оксидній плівки. Щоб зменшити корозію внутрішньої поверхні труб, використовують різні інгібітори. Анодні інгібітори ( $\text{Na}_2\text{Cr}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaNO}_2$ ) зменшують площу анодних ділянок шляхом утворення захисних плівок і зниження швидкості переходу іонів двовалентного заліза в розчин. Катодні сповільнювачі (гексаметафосфат натрію, триполіфосфат натрію) утворюють нерозчинні сполуки на катодів й сповільнюють поляризацію кисню, його дифузії до поверхні і розряд іона водню.

Пасивний стан настає тоді, коли метал стає заполяризованим до такого значення потенціалу, при якому почне утворюватися оксид. Це зрушення потенціалу, що призводить до пасивності, у багатьох випадках досягається в присутності досить сильного окислювача, на чому і заснована дія пасиваторів-хроматів, нітратів та ін. В обох випадках пасивація настає в результаті гальмування анодного процесу захисною плівкою, що утворюється на поверхні металу.

Для створення електрохімічної пасивності металу необхідно, щоб плівка продуктів корозії утворювалася внаслідок прямого анодного процесу, тобто безпосередньо на реагуючій поверхні. Самі продукти корозії, як результат вторинних процесів в електроліті, сталь не пасивують.

## ЛЕКЦІЯ 9

### БІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Під біокорозією розуміють порушення функціональних властивостей матеріалів і конструкцій об'єктами живої природи. До біовпливів відносяться гризуни (щури, миші, хом'яки та ін.), терміти, хробаки, молюски (рапани, мідії, устриці тощо), грибкові ураження, бактерії, зелені і блакитні водорості, мохи, коріння рослин і т. п.

В більшості випадків біокорозія супроводжує інші види корозії матеріалів, які спостерігаються в ґрунті та рідких середовищах (морська, річкова і стічні води). Ушкодження можуть бути зумовлені такими факторами:

а) біомеханічні, коли пошкодження утворені проникненням кореневої системи рослин і дерев через дефекти структури комунікацій, колекторів і т. п. Або проростанням водоростей або моху прямо на конструкції. Або гризуни просто механічно дроблять матеріали;

б) біохімічні (наприклад, хробаки виділяють секрети зі своїх залоз, які призводять до корозії сталі або бактерії, як продукти своєї життєдіяльності, утворюють агресивні гази або кислоти).

#### ***9.1 Біокорозія металів***

Найбільш руйнівним для металів є біохімічний фактор, від якого завдаються великі збитки каналізаційним системам, підземним та підводним конструкціям. Тільки в нафтовій промисловості близько 80 % корозійних пошкоджень труб і устаткування пов'язано з впливом мікроорганізмів. Найбільший збиток будівельним металоконструкціям та обладнанню спричиняють такі мікроорганізми, як бактерії (мікробіологічна корозія) і гриби (мікологічна корозія).

Мікробіологічна корозія підрозділяється на два види:

- аеробну (протікає в присутності кисню);
- анаеробну, що протікає без доступу кисню (як правило, в умовах стоків): метанове бродіння, гниття органічних речовин, амоніфікація сечовини, сульфатредуруючі бактерії.

Так, тіонові бактерії живуть у середовищі, насиченому киснем, і сприяють окислюванню сірки сульфідів, тіосульфідів та інших сполук, що містять сірку, внаслідок чого, у кінцевому підсумку утворюється сірчана кислота. Значення рН при цьому знижується до 5 або 1. У такому середовищі руйнується не тільки сталь, але й інші метали (цей вид корозії був зафіксований при будівництві Київського метрополітену). Там корозія болтів та інших кріпильних з'єднань досягала 0,4 мм/рік.

Аеробні нітрифікуючі бактерії – забезпечують свою життєдіяльність за рахунок окиснення аміаку і амонійних солей до азотної кислоти, що також призводить до зниження рН.

Джерелом життєдіяльності залізобактерій служить процес окиснення 2-х валентного заліза у 3-х валентне, а електрон бактерії використовують для нейтралізації пероксиду водню, який виділяється в процесі їх життєдіяльності. Цей процес призводить до утворення гідроксиду заліза, який перетворюється на іржу.

Анаеробні бактерії призводять до утворення вуглеводів, цукру, азотної кислоти, вуглекислого газу.

Мікологічна корозія обумовлена дією продуктів життєдіяльності грибів – метаболітів. Цей вид найбільш поширений у гумусовому ґрунті. Існує багато видів грибів, а їх вигляд залежить від температурно-вологісного режиму. Вони розселяються великими колоніями, але зараження може здійснюватися і спорами. Умовами зараження грибами є не тільки волога, але і різні забруднення поверхні. Руйнування відбувається продуктами життєдіяльності грибів, які, наприклад, порушують захисні плівки металів і прискорюють корозію.

На жаль, на сьогоднішній день спеціальних нормативних документів по боротьбі з біокорозією не розроблено.

Для захисту металів від цього виду корозії застосовують:

- обробку експлуатаційних середовищ засобами, що пригнічують ріст бактерій – бактерицидами (мідний купорос  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ , срібна вода, концентрацією 0,1-0,5 мг/л)
- аерація середовища;
- забарвлення металів захисними біоцидними лакофарбовими покриттями (оксидними, фосфатними);
- підвищення якості стикових з'єднань колекторів, підземних комунікацій і використання біоцидних складів для закарбування стиків;
- розробка конструктивних спеціальних матеріалів, що володіють бактерицидними властивостями.

## **9.2 Мікробіологічна корозія бетону**

Процес руйнування неметалевих будівельних матеріалів, таких як бетон, цегла, штукатурка, різного призначення сухі будівельні суміші також пов'язаний з дією на них мікроорганізмів. При цьому пошкодження або руйнування таких конструкцій викликано комплексним впливом мікроорганізмів, фізичної і хімічної корозії.

Мікробіологічна корозія цементних бетонів зустрічається в житлових і промислових будинках, транспортних і гідротехнічних спорудах, частіше уражаються елементи відстійників, градирень, колекторів, трубопроводів,

опори комунікацій, підлоги підприємств харчової промисловості. Зовнішніми ознаками пошкодження мікроорганізмами мінеральних будівельних матеріалів є їх спучування, розтріскування, відколювання цілих фрагментів штукатурки або цегли, на підлозі і стінах проступають темні плями. Часто цим явищам сприяють кліматичні умови (висока вологість, перепади температур). Вважається, що середовище, яке контактує з бетоном і залізобетоном, буде небезпечним, коли має  $pH = 7,2-7,6$ , а  $Eh \leq 0,1$ .

Як правило, будівля з бетону (або цегли) уражається грибами і бактеріями дуже сильно, при цьому фасад уражається звичайно цвілевими грибами і бактеріями на велику глибину ( $> 5$  мм), а внутрішні приміщення, в яких спостерігаються ознаки протікання, практично тільки бактеріями різних видів. Крім зазначених видів біоуражень, необхідно назвати і пошкодження паразитуючою рослинністю (зелені розводи на будинках), збудниками якої є водорість *Algae*, що призводить відчутного руйнування.

Значне ураження мікроорганізмами як фасадних будівельних матеріалів, так і матеріалів для внутрішніх приміщень може вплинути на зниження санітарно-гігієнічної характеристики будинків. Фасадні будівельні матеріали пошкоджуються переважно грибами і бактеріями, серед яких присутні як спороутворюючі, так і неспороутворюючі форми. У штукатурці, як правило, гриби не спостерігаються через значну лужну реакцію матеріалу, що є згубною для росту і розвитку мікроміцетів. Штукатурка як правило уражається бактеріями.

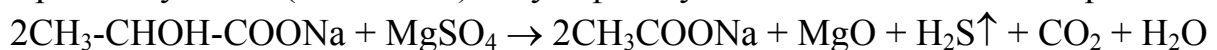
Мікроорганізми створюють на поверхні конструкцій агресивне середовище з продуктів своєї життєдіяльності у вигляді кислот, кислих газів, сульфідів, аміаку та інших агресивних речовин. Широкі дослідження впливу бактерій на бетон установили, що найбільше руйнують цементний камінь і бетон дінитрифікуючі бактерії, що окислюють сірку. У результаті діяльності цих бактерій утворюється сірчана кислота, що і руйнує бетон. Значно знижують міцність бетону й анаеробні азотфіксуючі бактерії. Вони утворюють масляну кислоту, яка також є агресивною. У цьому випадку зменшуються сили зчеплення складових частин каменю внаслідок утворення олеату кальцію і відбувається розкладання вапна та гідратних новоутворів під впливом іонів водню.

Найбільш небезпечними щодо бетону і залізобетону є тіонові нітрифікуючі, вуглеводоокислюючі й сульфатредуючі бактерії, а також гриби, що утворюють у результаті своєї життєдіяльності неорганічні й органічні кислоти. Небезпечні для бетону й уролітичні бактерії. Вони діють в основному на сечовину (що міститься в стічних водах), гідролізують її, виділяючи при цьому аміак і вугільну кислоту. Аміак може взаємодіяти в присутності вапна цементу із сульфатами води й утворювати легкорозчинну сіль  $CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ .

Механізм дії біогенної сірчаноокислотної корозії виявляється в наступному. Летючі сполуки сірки ( $\text{H}_2\text{S}$ , органічні полісульфіди) перетворюються бактеріями через проміжну ступінь у вигляді елементарної сірки. Сірчана кислота виробляється бактеріями роду *Thiobacillus*, які називають «пожирателями бетону». У свіжозамішаному бетоні, який має високолужне середовище ( $\text{pH} > 12$ ), ці бактерії не заселяються. Але в результаті карбонізації значення  $\text{pH}$  зменшується до 9 і нижче, а в такому середовищі розвиваються вищевказані бактерії і їх різновиди. Унаслідок життєдіяльності бактерій  $\text{pH}$  на поверхні бетону знижується ще більше – до 5 і менше, і створюються умови, необхідні для розвитку цих небезпечних для бетону бактерій. У каналізаційних системах особливо піддаються корозії ділянки з високою концентрацією летючих сполук сірки.

Біогенна сірчаноокислотна корозія залежить як від потоку стічних вод, так і від пори року. У місцях завихрень потоку стічних вод (наприклад, на насосних станціях) завжди вивільняється більше летючих сполук сірки. У літні місяці їх концентрація ще підвищується, тому що в цей період створюються більш сприятливі умови для бактерій, через більш високі температури. Споживання населенням білків (молоко і молочні продукти, м'ясо і м'ясні продукти), використання сульфатовмісних миючих засобів і частково більш високі температури стічних вод (наприклад, унаслідок зливу в каналізацію гарячої води з пральних машин) також створює сприятливі умови для мікроорганізмів, які беруть участь у біогенній сірчаноокислій корозії [11].

Утворення летючих сполук сірки  $\text{H}_2\text{S}$  здійснюється бактеріями в анаеробних умовах (без кисню) із сульфатів у стічних водах за такою реакцією:



Але навіть незначні сліди кисню можуть загальмувати діяльність цих бактерій. Методи боротьби з біогенною сірчаноокислою корозією можна розділити на пасивні й активні.

Метою активних заходів є мінімізація умов, що сприяють біогенному утворенню сірчаної кислоти. До них відносяться: запобігання утворенню  $\text{H}_2\text{S}$  і емісія  $\text{H}_2\text{S}$  та інших летючих сульфідів зі стічних вод. Це досягається за допомогою спеціального конструювання каналізаційної мережі і відповідних умов експлуатації, а саме: достатній ухил каналізаційного трубопроводу; запобігання застою стічних вод або турбулентності і завихрень потоку; вентилування шахт (щоб було надходження кисню); очищення і промивання каналізаційних систем; видалення осаду за допомогою механічного чищення; по можливості підтримка температури стічних вод на рівні нижче  $20^\circ\text{C}$ , наприклад, за рахунок додавання свіжої води.

Пасивні методи захисту спрямовані на захист бетону від дії сірчаної кислоти. До них відносяться: нанесення покриттів і шпаклівок на синтетичній основі; обшивання синтетичними плівками і плитами, а також захисними

керамічними елементами. Ефективним методом захисту також є нанесення синтетичних смол, але цей спосіб дуже дорогий і виконується в декілька етапів, а саме: очищують поверхню пісковим струменем, нагрівають основу до  $+20^{\circ}\text{C}$  і наносять смолу в кілька шарів товщиною до 3 мм.

Одним з видів споруд, які через їх особливості сильно піддаються мікробіологічним впливам, є градирні (охолоджувальні вежі). У них утворюється пароповітряна суміш, що відводить теплову енергію, при цьому внутрішні стінки вежі рівномірно нагріваються приблизно до  $30^{\circ}\text{C}$ . Протягом більшої частини року пара має відносну вологість повітря 95 % і великих коливань температури не відбувається. Таким чином, тут створюються сприятливі умови для життя і розмноження бактерій.

На бетонних поверхнях охолоджувальних веж із  $\text{pH} = 5-6$  існують бактерії, що біологічним способом утворюють неорганічні кислоти, такі як азотну і сірчану, що й обумовлює пошкодження бетону у вигляді відшаровування піску і відколювання цілих фрагментів бетону. Бактерії утворюють азотну кислоту (нітрифікати), що сприяє зниженню  $\text{pH}$  до 5-6, а кальцієва складова в результаті цього переходить у розчин  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

У такому разі найбільш дієвим способом боротьби з біокорозією є обробка експлуатаційних середовищ бактерицидами – водним розчином мідного купоросу (0,1-0,3 мг/л) і хлором (0,4-0,5 мг/л). Ефективним є облицювання конструкцій кислотостійкими матеріалами (плиткою або цеглою).

Стічні води каналізаційних труб є сприятливим середовищем для розвитку анаеробних бактерій, внаслідок активності яких концентрація сірчаної кислоти на вологій поверхні труб може досягати 23 %. При несприятливих умовах бетонні труби круглого перерізу кородують у середньому зі швидкістю 3 мм/рік. Установлено, що шар анаеробних бактерій в каналізаційних трубах складає від декількох міліметрів до декількох сантиметрів і утворюється нижче рівня стічних вод. Цей бактеріальний шар розподіляється рівномірно по всій довжині труб (у  $1\text{ см}^3$  цього шару міститься більше 108 видів анаеробних бактерій). Товщина бактеріального шару залежить від сили тертя в граничному шарі «стінка труби – стічна вода» і забруднення стічних вод. Сила тертя залежить, у свою чергу, від густини стічних вод, ухилу каналізаційних труб і інших параметрів. Повністю усунути можливість утворення бактеріального шару на поверхні каналізаційних труб практично неможливо, але встановлені норми щодо допустимої товщини бактеріального шару.

На підприємствах харчової промисловості біокорозія розвивається в наслідок прискореного розмноження грибів і бактерій при виробництві харчової олії, м'ясопродуктів, пива, вина, безалкогольних напоїв, мальтозопаточної і кондитерської продукції, дріжджів та ін. Тому слід приділяти особливу увагу вибору видів бетону й антисептиків [11].



Дослідження довели, що застосування процесу кремнефторизації значно сповільнює, але не припиняє корозію цементного бетону при його контакті з тваринними жирами. Магnezіальні цементи не стійкі в агресивному середовищі жирів і не можуть використовуватися у виробничих приміщеннях. Не можна застосовувати сірчаний цемент у бетонах для покриття підлоги, тому що під впливом нагрітого жиру відбувається її руйнування.

Існують бетони стійкі до органічних агресивних середовищ, наприклад, пластбетон на основі фурфурол-ацетонового мономеру (мономер ФА), але він виділяє в повітря фурфурол і ацетон. Санітарно-хімічні й токсикологічні дослідження показали, що як у ранній термін, так і при підвищених температурах концентрації летючих компонентів пластбетону у вигляді фурфуролу й ацетону значно нижче допустимих концентрацій цих речовин у повітрі і тим більше у виробничих приміщеннях. Тому пластбетон на основі мономеру ФА можна рекомендувати як матеріал для будівельних конструкцій на підприємствах харчової промисловості. Його також застосовують у легкій, хімічній і медичній галузях промисловості. З метою застосування світлих і кольорових пластбетонів, хімічно стійких при контакті з органічними речовинами, було запропоновано синтетичне в'язуче – термопластична епоксидна смола ЕД-6.

На дріжджових виробництвах живильне середовище, на якому вирощуються пекарські дріжджі, є сприятливим для розвитку всіх мікроорганізмів, а в умовах сильної аерації можуть розвиватися і різні види бактерій. У результаті штукатурка стін і стелі покривається тріщинами глибиною до 5 см, темними плямами і чорним нальотом, який змивається тільки водою під тиском, що ще більш інтенсифікує руйнування цементного бетону, викликаючи вилуговування з нього вільного вапна.

Технологічне середовище пивоварних виробництв приводить до руйнування не тільки підлоги і стін, але й фундаментів, нижньої частини колон, теплоізоляції варочних котлів, труб. Руйнування будівельних бетонних конструкцій протікає дуже швидко. Свіже пиво активніше руйнує глиноземистий цемент, ніж портландцемент, але і портландцемент у складі звичайних бетонів руйнується теж доволі швидко. Тому цементні бетону не придатні для влаштування підлоги на пивзаводах, тому що корозія призводить до частих ремонтів, простоїв виробництва, погіршення санітарного стану.

Аналогічний стан у цехах з виробництва безалкогольних напоїв. Цукор, есенції, плодово-ягідні екстракти, сусло для виробництва хлібного квасу є досить сильним середовищем, що викликає біокорозію мінеральних будівельних матеріалів, у тому числі цементного каменю і бетону. Стічні води цих виробництв, що містять кальціоновану соду, хлорне вапно, які використовують при митті посуду і підлоги, також сприяють руйнуванню цементних бетонів. Вода внаслідок дифузії проникає в глибину бетону,

насичується вапном і з часом вимиває його з бетону у вигляді гідроксиду кальцію. У результаті один з елементів кристалічного зростка, що забезпечує високу міцність цементного каменю, руйнується. Тому на вищевказаних виробництвах фахівці рекомендують застосовувати безцементні пластбетони на основі фурфуролацетонowego мономеру або епоксидних смол, що мають бактерицидні властивості.

Досвід експлуатації будівель на мальтозопаточному і кондитерському виробництвах показав, що після 3-4 місяців експлуатації конструкції виходять з ладу або мають ознаки руйнування. Це пов'язано з тим, що до складу продукції таких виробництв входять сахароза, мальтоза, глюкоза, фруктоза, які є досить агресивними по відношенню до цементних бетонів.

У кондитерських цехах самими агресивними середовищами є карамельна і мармеладна маса, яблучне пюре і цукрові сиропи, тому що в конструкціях утворюються легкорозчинні солі металів. Кращим захистом у цих галузях виробництва є використання в конструкціях епоксидних пластбетонів, що мають підвищену корозійну стійкість, особливо їх рекомендують для влаштування підлог.

Залізобетонні ємкості виноробної промисловості повинні мати високу хімічну стійкість до дії вінопродуктів, органічних кислот, спиртів, ефірів, дубильних і барвних речовин, засобів для миття і дезінфекції, а також непроникність і водостійкість, високу механічну міцність, гладку поверхню, що запобігає скупчуванню і розвитку мікроорганізмів. Такі великі вимоги ускладнюють застосування залізобетонних резервуарів без спеціальних захисних покриттів унаслідок їх малої корозійної стійкості.

Традиційно захисні покриття на внутрішній поверхні залізобетонних ємкостей створюють шляхом обробки розчинами сірчарної і винної кислот, сумішшю парафіну, каніфолі і бітуму. З розвитком хімії високомолекулярних сполук з'явилися захисні покриття для підприємств виноробної промисловості, такі як бакелітовий і гліфталевий лаки, лак ВХЛ-400, вініпласт, поліметілметакрилат, епоксидні смоли, епросини, поліефірні смоли і т.д. Але у зв'язку з крихкістю, низькою механічною міцністю і токсичністю їх застосування обмежене.

Найбільш ефективним захистом у цьому випадку служать плівкові покриття, що складаються з епоксидної смоли, тальку, поліетиленполіаміну й етилового спирту.

Для антисептування харчових об'єктів застосовують дезінфікуючі розчини, наприклад, вітчизняний антисептик «Катмін Б» і спеціальні покриття з додаванням біоцидних препаратів, ефективних для боротьби з небажаними бактеріями. З 1999 р. зареєстровано дезінфікуючий засіб «Септабик» (ізраїльського виробництва), який не містить хлору, альдегідів, фенолів і відноситься до третього класу помірковано небезпечних сполук без подальших

наслідків. Цей засіб призначений для медичної дезінфекції при інфекціях бактеріальної, вірусної і грибової етіології в установах різного призначення, у тому числі для дезінфекції поверхонь і устаткування в харчовій промисловості.

Для дезінфекції і стерилізації в харчовій промисловості застосовують розчини препаратів «Біопаг» і «Фосфопаг», що є універсальними дезінфікуючими засобами нового покоління. Вони мають антимікробну дію стосовно багатьох мікроорганізмів: бактерій, анаеробної інфекції тощо.

Для житлових і промислових будівель нехарчового призначення при реконструкції, реставрації і ремонті, особливо вологих підвальних приміщень, цоколів будинків і вологих приміщень найкраще використовувати «Картоцид-компаунд» різних марок, але після попереднього висушування поверхні.

Однією з серйозних причин руйнування мінеральних матеріалів у вигляді штукатурки, бетону, природного каменю, цегли є їх гідрофільність. Замерзання води в порах матеріалу викликає його руйнування, а заселення пор грибами і водоростями призводить до біокорозії. Для вирішення цієї проблеми існує спосіб гідрофобізації. Гідрофобізатори проникають вглиб матеріалу, вистилають поверхню його капілярів і роблять їх такими, що незмочуються, а гігроскопічний матеріал – водовідштовхувальним. Середовище під гідрофобізованою поверхнею зберігає здатність «дихати», бо капіляри тільки трохи звужуються. Мінеральні матеріали після обробки гідрофобізаторами висихають, легшають, збільшують міцність і морозостійкість, у них підвищуються теплоізоляційна здатність. До того ж це один із способів боротьби з висолами, тому що солі, які містяться в камені або цеглі нікуди не пропадають і не виходять назовні. Сучасні гідрофобізатори – це матеріали на основі кремнійорганічних сполук. До них відносяться «Асолін-ВС», «Аквастоп-А», «Тіпром ОФ», «Тіпром К».

«Асолін-ВС» – кремнійорганічний гідрофобізатор (німецького виробництва), який призначений для нанесення на керамічну і силікатну цеглу, мінеральну штукатурку, мінеральні фарби, бетон, азбоцемент, штучний камінь на цементній основі і на природний камінь, але є непридатним для обробки синтетичних фарб.

«Аквастоп-А» (російський препарат) є пожежобезпечним, не містить органічних розчинників, але має меншу глибину проникання в матеріал, хоча це має значення тільки для погановбираючих матеріалів. Так, на щільних бетонах захисне покриття має товщину 2-3 мм, а на керамічній цеглі – кілька сантиметрів.

Препарати «Тіпром ОФ» і «Тіпром К» є екологічно чистими, не містять розчинників і розводяться водою. Вони добре проникають у матеріал і створюють глибокий водовідштовхувальний шар. Слід відзначити великий термін їх служби – 10 років. Після обробки цими препаратами морозостійкість матеріалу збільшується в кілька разів, а міцність зростає на 24-26 %.

Різновидом цих препаратів є «Тіпром В». Його застосовують для захисту цоколів, відливів, балконів. Він може застосовуватися як ґрунт для будь-яких фасадних фарб, у тому числі на водній основі, при цьому зменшується витрата фарби вдвічі, а термін служби збільшується в 3-6 разів. Якщо до його складу доданий антисептик, він набуває фунгіцидного ефекту і на обробленій поверхні грибні колонії вже не з'являються.

До матеріалів, що потребують захисту від біокорозії, відносяться також герметики. На поверхні прозорих або білих герметиків під впливом цвілевих грибів з'являються плями і нальоти від коричневого до чорного кольору, що негативно позначається на зовнішньому вигляді споруди. У різних країнах проводяться дослідження з розробки конструктивних і хімічних способів захисту герметизуючих матеріалів від ураження цвілевими грибами, особливо матеріалів на основі кремнійорганічних сполук, незалежно від наявності в їх складі фунгіцидів.

На основі цих досліджень вироблені наступні рекомендації із захисту герметизуючих полімерних матеріалів:

- обов'язкове додавання антисептиків до їх складу;
- не допускати постійного зволоження герметика;
- герметик при необхідності треба обробляти чистою водою (без миючого засобу);
- поверхня герметика має бути чистою і періодично дезинфікуватися.

Додатковими заходами боротьби є підтримка в приміщенні відповідних температури і вологості повітря.

Для гідроізоляції конструкцій і споруд використовують гідроізоляційні матеріали, які умовно можна розділити на дві групи: традиційні та матеріали проникаючої дії.

Традиційні матеріали при всіх їх позитивних якостях мають ряд істотних недоліків. Але, створюючи щільну, міцну захисну плівку, вони працюють окремо від матеріалу самої конструкції, через несумісність їх реологічних деформативних властивостей. Це приводить до їх відшарування з наступною втратою захисних функцій.

Більш перспективними є матеріали проникаючої дії, застосування яких значно підвищує експлуатаційні характеристики, наприклад, бетону. Принцип їх дії полягає в проникненні під впливом осмотичного тиску хімічно активних речовин у капілярно-пористу структуру бетону, де, взаємодіють зі складовими цементного каменю. Наслідком є ущільнення структури бетону, перекривається доступ воді, але не повітрю. Глибина проникнення такого герметика в бетон може досягати 100 мм і більше (суцільним фронтом) залежно від щільності основи. До таких матеріалів відносяться суміші «Віатрон» «Гідротекс», мастика «Гіпердесмо», «Акватрон», «Пенетрон», гнучка цементна мембрана «Фенікс», «Еволіт-гідро» та ін. Кожна марка має свою область застосування. Ці препарати

не токсичні і вирішують цілий ряд завдань, а саме гідроізоляційний захист конструкцій, антибактеріальна санація, теплоізоляція будинків і споруд.

### **9.3 Біокорозія органічних будівельних матеріалів**

**9.3.1 Біокорозія полімерних матеріалів.** В останні роки в промисловості й будівництві досить широко впроваджуються синтетичні полімерні матеріали. Раніше передбачалося, що пластики не піддаються дії біокорозії, але такі випадки спостерігаються досить часто. Результати досліджень показали, що самі по собі пластмаси менш піддані руйнуванню мікроорганізмами, ніж їх складові компоненти, такі як стабілізатори, пластифікатори, барвники, наповнювачі, що робить полімерні матеріали більш уразливими для мікроорганізмів, змінюючи їх забарвлення, викликаючи втрату еластичності й зниження міцності.

Є припущення, що для мікроорганізмів пластифікатори і стабілізатори служать живильним середовищем, тому що до їх складу входять ефіри жирних кислот, а вони дуже сильно піддаються руйнуванню грибами. Інші вчені затверджують, що гриби уражають полімери з довгими ланцюжками молекул, типу поліетилену, полівінілхлориду, полістиролу, витягаючи з них вуглець. У процесі впливу на матеріал гриби, виділяючи ензими, руйнують довгі ланцюги молекул, розчленовуючи їх на більш короткі фрагменти, після чого вони стають доступні грибам.

Після ураження матеріалу грибами настає його повна деструкція, причому гриби створюють сприятливі умови і для розмноження бактерій, під впливом яких відбувається руйнування поверхні полімеру.

Для надання полімерним матеріалам стійкості до мікробіологічної корозії у ряді випадків можна обмежитися регулюванням температурного режиму, особливо на складах при їх зберіганні. Найбільш надійним способом є антисептування, причому введення антисептика більш ефективно на стадії виготовлення полімерного матеріалу.

**9.3.2 Біокорозія лакофарбових матеріалів.** Вплив біокорозії зазнають також багато видів лакофарбових матеріалів. Можуть уражатися мікроорганізмами емульсійні фарби і такі, що містять лляну олію, на основі алкідних смол, поліуретанів та ін. Так, цвілеві гриби звичайно утворюються на зволжених пофарбованих поверхнях стін, стель, віконних блоків, при цьому з'являються чорні й коричневі плями, відбувається відшарування фарби. Ураження може бути прямим і непрямим. Установлено, що гриби синьої гнилі можуть уражати лакофарбову плівку, розвиваючись не на поверхні, а під нею.

Попередити біологічні пошкодження лакофарбових матеріалів, таких як лаки, фарби, емалі і мастики, без погіршення їхніх експлуатаційних

характеристик можна доданням до їх складу фунгіцидів, наприклад, «Картоциду» (це препарат нового покоління і відноситься до металовмісних сполук) у кількості 4 %. При санації приміщень з підвищеною вологістю (підвали житлових будинків і споруд, овочесховища і т.п.) бажано після обробки «Картоцидом» покрити оброблені поверхні гідроізолюючими матеріалами.

Останнім досягненням науки є використання в якості біодобавок для лакофарбової продукції і сухих сумішей (шпаклівки, штукатурки, ґрунтовки) наночасток срібла, антисептичні властивості якого відомі з глибокої давнини.

**9.3.3 Біокорозія деревини.** Одним з важливих завдань при використанні об'єктів, виконаних з деревини і деревних матеріалів, є підвищення терміну їх служби. Відомо, що для заготівлі 20 млн. м<sup>3</sup> деревини, що йде на протигнільні ремонтні роботи, щорічно невинновдано вирубується ~ 300 тис. га лісу.

Деревина як будівельний матеріал відрізняється високими механічними і теплотехнічними властивостями, а низька щільність, транспортабельність, декоративність обумовлює економічну доцільність широкого її застосування в будівництві. Поряд з цим деревина має ряд недоліків, пов'язаних із впливом біологічних агентів – грибів, цвілі і комах. Деревина як субстрат, будучи неоднорідною за складом і структурою, є живильною речовиною і місцем існування мікроорганізмів, що селяться в ній. Якщо умови істотно міняються в часі, змінюються і комплекси мікроорганізмів.

Вологість і застій повітря сприяють розвитку грибів у деревині. При огляді конструкцій необхідно звертати увагу на характерні ознаки ураження деревини, а саме: наявність мокрих плям і цвілі на стелі, перегородках, конструкціях типу крокв, балок та ін.; прогини і хиткість дерев'яних перекриттів; специфічний грибний запах у закритих приміщеннях; зміна кольору деревини, її руйнування, глухий звук при ударі. При наявності хоча б однієї з цих ознак треба провести більш ретельне обстеження конструкцій з їх розкриттям.

Існують такі види грибів, що уражають деревину: гриби цвілі; гриби синяви; гриби гнилі; гриби помірної гнилизни. Основними елементами живлення грибів є вуглець, азот, фосфор, залізо, кальцій і магній, джерелом енергії служить глюкоза. Якщо глюкоза знаходиться в нерозчинній формі, наприклад, у вигляді целюлози, паперу, бавовни, деревини, то гриби виділяють ензими, що переводять ці матеріали в зручну для засвоєння форму. Здатність цвілевих грибів уражати таке широке коло матеріалів пояснюється наявністю в них великого набору ферментів, склад яких може змінюватися залежно від джерела живлення. Фумарова, глюконова, щавлева, бурштинова та інші кислоти, що є проміжними продуктами цього процесу, викликають корозію органічних матеріалів – роз'їдання, зниження маси, зміна забарвлення, втрата

міцності. Крім цього ураження деревини цвілью робить її гігроскопічною, що сприяє виникненню гнилизни.

Найбільшу небезпеку мають гриби, що викликають гнилизну. Для свого живлення вони використовують стінки клітин, що різко знижує міцність деревини. Швидкість росту грибів гнилі залежить від вологості, температури і провітрювання приміщення.

Специфіка пиломатеріалів з деревини полягає в тому, що їх виготовляють зі свіжозрубаного круглого лісу, заболонь яких має ще живі клітини. Прийнято розрізняти наступні типи грибкових уражень свіжозрубаної деревини: цвіль; забарвлення заболоні; брунатність (зустрічається тільки в листяних порід). Усі ці пошкодження супроводжуються зміною кольору деревини залежно від характеру зараження деревини і поширення в ній грибів розрізняють поверхневе і глибоке забарвлення і два види ураження – підшарову і підкладкову синяву. До поверхневого відноситься забарвлення, що проникає углиб деревини менш ніж на 2 мм, тобто приблизно на величину пропуску на стружку. До глибокого відносяться добре помітні на поверхні забарвлення, що проникають вглиб деревини більше ніж на 2 мм. Такий вид ураження деревини призводить до істотного зменшення в'язкості, в порівнянні зі здоровою деревиною, тому її застосування для виготовлення відповідальних деталей, що мають ударні навантаження, обмежене.

Існує багато видів грибів, які руйнують деревину. Вони розрізняються між собою за формою, будовою і забарвленням грибниці, шнурів, плодових тіл і спор, а також за швидкістю і ступенем руйнування деревини. Часто ураження деревини має комплексний характер. Будь-яке біологічне пошкодження створює сприятливі умови для виникнення інших видів уражень. Наприклад, свіжозрубаний ліс піддається нападу комах, таких як жук-вусань і терміти. Коли в деревині з'явилися канали, проїдені жуками, займатися шприцуванням цих каналів вже марно, тому що жуки звідти вже пішли.

Необроблений антисептиками або іншими захисними засобами сухий лісоматеріал також легко уражається термітами, причому терміти сильніше всього уражають вже уражену грибами деревину. Тому більше шести місяців навіть чиста, але не оброблена антисептиком деревина лежати не може. Зберігати її треба обов'язково в провітрюваних приміщеннях, не припустиме створення «парникового ефекту».

Серед шкідників мертвої деревини в будівлях особливо поширені точильники, вусані й слоники деревогризи. За силою руйнування деревини вони не поступаються грибам, але мають осередковий характер, тому що жуки з покоління в покоління відкладають яйця в те саме місце, а це сильно послаблює дерев'яні конструкції і може призвести до їх обвалення.

Основними методами захисту дерев'яних конструкцій від біоповшкоджень є проведення конструктивних заходів і застосування хімічних методів захисту.

Конструктивні заходи розробляють на стадії проектування будівництва, ремонту або реконструкції цивільних будинків з різним функціональним призначенням разом з прийнятими при цьому архітектурно-планувальними і конструктивними рішеннями. Основним їх завданням є виключення можливості зволоження дерев'яних конструкцій у період експлуатації будинків. Конструктивні заходи дають також змогу висушувати сиру деревину в будинках, хоч використання сирих лісоматеріалів не рекомендується.

Дуже небезпечним джерелом зволоження є конденсація вологи. У всіх випадках вона пов'язана з перепадом температур. Конденсація може бути безперервною (систематична конденсація) протягом тривалого періоду експлуатації або пульсуюча, що діє короткочасно але з багаторазовим повторенням (диференціальна конденсація). Сконденсована волога може випадати як на поверхні, так і в товщі матеріалів. Конденсація відбувається протягом усього часу, поки температура матеріалу залишається нижче температури точки роси повітря, що омиває матеріал. При цій температурі повітря температура точки роси тим вища, чим більша його відносна вологість.

У разі застосування паропроникних матеріалів у зовнішніх стінах будинків з опаленням виникає систематичний дифузійний рух водяної пари, спрямований у бік меншого парціального тиску. У районах з холодним кліматом такий рух вологи встановлюється на весь зимовий період у напрямку з приміщення назовні. При утепленні стін зовні конденсація не відбувається, тому що температура шарів стіни, прикритих теплоізоляційним матеріалом, залишається вище температури точки роси.

Пароізолюючий шар на холодній зовнішній поверхні стіни перешкоджає виходу водяної пари і на внутрішній поверхні відбувається конденсація вологи. Улаштування такого шару на теплій поверхні стіни, навпаки, перешкоджає прониканню пари з приміщення в стіну, така конструкція забезпечує висихання матеріалу стіни навіть якщо його первинна вологість була підвищеною.

Використовують конструкції дахів з поєднаною дією: влаштовують з холодної сторони покриття паронепроникним руберойдом, щоб водяна пара не проникала в товщу теплоізоляційного матеріалу а знизу укладають шари пароізоляції. Кращим є рішення, коли під покрівельним матеріалом влаштовують повітряний прошарок, зв'язаний із зовнішнім повітрям. Таким чином можна досягти висихання матеріалу.

Для запобігання загниванню дощок підлоги або плитних матеріалів, що укладаються на ґрунт або на піщану подушку, треба провітрювати підпілля, застосовувати сухі матеріали основи або влаштовувати суцільний пароізолюючий шар. У дощатих перекриттях слід влаштовувати продухи, а кінці балок, що вставляються в гнізда, обмазувати або обертати гідроізоляційними матеріалами й укласти із зазором не менше 3 см між стінкою гнізда і торцем.



У горищних перекриттях, щоб уникнути конденсату на конструкціях, які несуть навантаження, необхідно, щоб тепле повітря з приміщень не проникало через перекриття.

Хімічний захист деревини від біокорозії передбачає застосування антисептиків. Антисептики повинні відповідати таким вимогам: безпечність для людей; ефективність дії проти всіх різновидів мікроорганізмів, на які вони спрямовані; економічність; хімічна стабільність; не проявляти активність щодо фізичних і хімічних властивостей матеріалу; не погіршувати інші показники якості виробів.

Крім того, антисептики повинні мати специфічні властивості: не впливати на обробку матеріалу; не підвищувати його горючість; добре проникати в деревину, щоб забезпечити захист на якомога більшу глибину; добре розчинятися у воді або в доступних легких органічних розчинниках; не надавати запаху деревині після її обробки.

Хімічні речовини, які використовують для знищення тих чи інших видів шкідливих організмів, називаються пестицидами. Пестициди широко застосовують для боротьби з мікроорганізмами, що викликають слизоутворення у водних системах і біологічне обростання устаткування, для захисту органічних целюлозовмісних матеріалів, від руйнування мікроорганізмами (гриби, бактерії й ін.), а також для знищення в них хвороботворних мікробів.

Мінімальна кількість пестициду або його мінімальна концентрація, необхідна для повного знищення бактерій, називається бактерицидною, а для пригнічення їх розвитку – бактериостатичною. Вимоги до пестицидів:

- знищувати і пригнічувати розвиток усіх видів мікроорганізмів, що є в даному виробництві при такій концентрації, щоб його застосування було економічно доцільне з урахуванням його вартості;
- бути хімічно стійким у даних умовах застосування (рН середовища, температура та ін.);
- не взаємодіяти хімічно з продуктом, що захищається, наприклад, з целюлозою;
- не адсорбуватися і не утримуватися волокнистою масою деревини;
- не утруднювати процес виробництва (спінюватися, прилипати і т.п.);
- не призводити обладнання до корозії;
- не мати неприємного запаху ;
- не погіршувати якість кінцевої продукції;
- бути нетоксичним для людей, тварин і усіх видів риб, що є у водоймах, куди скидаються стічні води;
- бути недефіцитним і зручним у застосуванні.

За способом застосування найбільш зручними є водорозчинні пестициди, що звичайно не вимагають добавок, а вводяться у вигляді водного розчину. Вибір антисептика і спосіб його застосування залежать від призначення та умов його використання. Самим перспективним у даний час препаратом для

боротьби з біокорозією є серія препаратів «Картоцид-компаунд», що відповідає всім перерахованим вище вимогам.

Для захисту деревини від інших видів корозії існує ще комплексний підхід. При зволоженні дерев'яні конструкції деформуються (розбухають або всихають), у результаті чого елементи жолобляться, розтріскуються, а в клеяних з'єднаннях виникають внутрішні напруження, що знижують їх міцність і довговічність. Природно, що захищена від вологи деревина не піддається і біокорозії. Для захисту від набрякання деревину просочують гідрофобними речовинами або покривають поверхню водостійкими фарбами і лаками. Але така обробка повністю не усуває сорбційного зволоження. Щоб повніше захистити деревину від набрякання, її просочують петролатумом, розплавом сірки, кремнійорганічними полімерами, гідрофобними антисептиками, поліетиленгліколем.

Просочення підвищує опір стиранню, загниванню і дії хімічно агресивних середовищ. Просочену деревину застосовують для опор, стояків, щитів опалубки. Кремнійорганічні полімери мають гідрофобну дію, високу тепло- і термостійкість, здатність хімічно зв'язуватися з деревиною. Це особливо важливо для клеяних конструкцій. Недоліком цього способу є забарвлення деревини жовтим відтінком, що позначається на її декоративних властивостях.

Гідрофобні антисептики корисно застосовувати в тих випадках, коли деревина знаходиться в умовах мінливої вологості повітря або змінних коротких періодів зволоження і висихання. Захист можна проводити шляхом занурення деталей у розчин, короткочасного просочення під вакуумом або шляхом поверхневого нанесення рідких складів на деревину.

При обробці поліетиленгліколем можна використовувати сирі заготівлі. Після просочення деревина набухає не більше ніж на 0,5 %, тобто в 10 разів менше, ніж до обробки. Оброблену деревину можна стругати, шліфувати, свердлити, склеювати й фарбувати. Для склеювання придатні карбомідні і фенольні клеї, а для фарбування – поліуретановий лак.

Ацетилювання – це обробка деревини парами оцтового ангідриду з невеликою кількістю пари азотної і соляної кислот при  $T = 100-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 8-16 год. У результаті ацетилювання значно зменшується розбухання деревини, підвищується стійкість до загнивання і ураження комахами. Таку оброблену деревину можна застосовувати на відкритому повітрі.

Вибір лакофарбових покриттів для захисту деревини досить широкий – від олійних фарб і оліф до синтетичних емалей холодного і гарячого сушіння, але їх треба антисептувати. Для прозорої обробки і водозахисну застосовують перхловініловий лак та покриття на основі алкідних і вінілових полімерів, а також хлорованого каучуку. Гарні захисні властивості мають фарби й емалі, наповнені алюмінієвою пудрою, яка надає поверхні відсвіту і не перешкоджає волого- і повітрообміну деревини. Їх використовують для фарбування та надання важкозапалювальності клеяним балкам, фермам, панелям стін, козиркам, навісам над платформами.

## **ТЕМИ**

### **для самостійної роботи студентів**

1. Вимоги до будівельних матеріалів для забезпечення їх довговічності.
2. Класифікація руйнівних факторів будівельних матеріалів і конструкцій.
3. Характеристика бетону і залізобетону як об'єкта корозії.
4. Корозійна стійкість залізобетонних конструкцій в агресивному промисловому середовищі.
5. Різновиди фізичної корозії будівельних матеріалів.
6. Характеристика природних і промислових рідких агресивних середовищ відносно бетонних конструкцій.
7. Характеристика твердих агресивних середовищ відносно бетонних і металевих конструкцій.
8. Корозія і захист арматури в залізобетонних конструкціях.
9. Атмосферна корозія у промислово-цивільному будівництві.
10. Фізико-хімічні процеси протікання хімічної корозії бетону і залізобетону.
11. Принцип дії інгібіторів для захисту будівельних конструкцій від корозії.
12. Класифікація видів хімічної корозії бетону і механізм її протікання.
13. Магnezіальна корозія бетону і способи захисту від неї.
14. Електрохімічна корозія арматури в залізобетонних конструкціях та захист від неї.
15. Електрокорозія бетону та залізобетону від дії блукаючих струмів. Методи захисту.
16. Корозія залізобетонних конструкцій у нафтохімічній промисловості.
17. Корозія і захист арматури залізобетонних трубопроводів.
18. Забезпечення довговічності залізобетонних конструкцій при реконструкції.
19. Проектування захисту металевих будівельних конструкцій від корозії.
20. Способи антикорозійного захисту металевих конструкцій.
21. Діагностика ушкоджень і методи відновлення експлуатаційних властивостей будівельних матеріалів і конструкцій.
22. Способи боротьби з біокорозією конструкцій з деревини.
23. Гідрофобізація – як засіб захисту від біокорозії.
24. Захист устаткування від біоушкодження в харчовій промисловості.
25. Корозія полімерних та гумових будівельних матеріалів і виробів.
26. Види біоушкоджень промислової продукції будівельного призначення.
27. Протикорозійні покриття у будівництві.
28. Класифікація і властивості антикорозійних лакофарбових покриттів.
29. Механізм дії біогенних видів корозії.
30. Захисна дія антикорозійних ґрунтовок.

## Список джерел

1. СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии [Текст]. – Утв. Госстрой СССР 1996. – Москва : Госстрой СССР, 1996. – 56 с.
2. Дворкин Л. И. Основы бетоноведения [Текст] / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Санкт-Петербург : ООО «Строй-бетон», 2006. – 691 с.
3. Дорофеев В. С. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций [Текст] / В. С. Дорофеев, В. Н. Выровой. – Одесса : «Місто майстрів», 1998. – 165 с.
4. Ратинов В. Б. Добавки в бетон [Текст] / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. – Москва : Стройиздат, 1989. – 186 с.
5. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты [Текст] / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гузеев; ред. В. М. Москвина. – Москва : Стройиздат, 1980. – 536 с.
6. Штарк И. Долговечность бетона [Текст] / И. Штарк, В. Бернд: Перевод с нем. А. Тулганова; ред. П. В. Кривенко. – Київ : Оранта, 2004. – 295 с.
7. Бабушкин, Владимир Иванович Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа [Текст] / В. И. Бабушкин; Харьков : Вища школа, 1989. – 167 с.
8. Бабушкин В. И. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  [Текст] / В. И. Бабушкин, А. С. Коломацкий, В. П. Ряполов / ЖПХ. – 1990. – Т. 63. – № 6. – С. 1225-1230.
9. Защита строительных конструкций от коррозии: Справочник строителя [Текст] / ред. А. М. Орлова. – Москва : Стройиздат, 1991. – 255 с.
10. Стрижевский И. В. Защита подземных металлических сооружений от коррозии: Справочник [Текст] / И. В. Стрижевский, А. Д. Белоголовский. – Москва : Стройиздат, 1990. – 303 с.
11. Горшин, Сергей Николаевич Экологические аспекты биоразрушений и меры защиты деревянных конструкций / С. Н. Горшин. – Москва : Стройиздат, 1984. – 115 с.

*Навчальне видання*

**КОНДРАЩЕНКО Олена Володимирівна**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**  
з курсу

**«КОРОЗІЯ І ЗАХИСТ  
БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА КОНСТРУКЦІЙ»**

*(для студентів 5 курсу всіх форм навчання і слухачів другої вищої освіти  
освітньо-кваліфікаційного рівня спеціаліст, магістр  
за спеціальністю «Промислове та цивільне будівництво»)*

Відповідальний за випуск *О. В. Кондращенко*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2011, поз. 25Л

---

Підп. до друку 15. 03. 2011  
Друк на ризографі.  
Зам. №

Формат 60x84/16  
Ум. друк. арк. 5,0  
Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:  
Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Революції, 12, Харків, 61002  
Електронна адреса: [rectorat@kname.edu.ua](mailto:rectorat@kname.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
ДК № 4705 від 28.03.2014 р.